

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean BOTINEAU



THÈSE : Spectrométrie Infrarouge à haute résolution de 7 à 16 μ .

Soutenue le 20 janvier 1971 devant la Commission d'Examen.

MM. P. JACQUINOT

Président

G. AMAT

A. GIRARD

J. MORET-BAILLY

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543732_0029

THÈSE
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par
Jean BOTINEAU



THÈSE : Spectrométrie Infrarouge à haute résolution de 7 à 16 μ .

Soutenue le 20 janvier 1971 devant la Commission d'Examen.

MM. P. JACQUINOT	Président
G. AMAT	} Examineurs
A. GIRARD	
J. MORET-BAILLY	



REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur AMAT a bien voulu diriger l'ensemble de ce travail ; je l'en remercie vivement.

Je remercie également M. TAILLET, Directeur Scientifique de la Physique Générale de l'O.N.E.R.A., et M. VERET, Chef de la Division Optique, de m'avoir accueilli dans leur service.

J'exprime toute ma gratitude à M. GIRARD, Maître de Recherche à l'O.N.E.R.A., pour ses très nombreux conseils et l'aide bienveillante qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Le concours apporté par l'ensemble de la Division d'Optique m'a été très précieux. En particulier, je dois beaucoup à M. GAUFFRE, dont l'expérience du spectromètre à grille m'a été particulièrement utile.

La conception et la réalisation des différents montages ont été largement facilitées grâce à l'ingéniosité et à l'expérience de MM. BILLEBAULT et PULIZZI. Je les remercie vivement de leur collaboration.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
RÉSUMÉ	3
INTRODUCTION	4
Première Partie	
APPAREILLAGE ET MÉTHODES	5
I - LE SPECTROMÈTRE A GRILLES	5
I,1. Principe général	5
I,2. Disposition de l'appareil	6
II - PROBLÈMES RELATIFS A L'ÉTALONNAGE D'UN SPECTROMÈTRE A GRILLES A HAUTE RÉOLUTION	10
II,1. Etalonnage et dépouillement	10
II,1.1. Le spectromètre	10
II,1.2. Conditions à remplir par l'étalonnage	11
II,1.3. Enregistrement de points de repères de nombre d'ondes	11
II,1.4. Interpolation entre les raies d'étalonnage	12
II,1.5. Détermination du nombre d'onde d'une raie spectrale	13
II,2. Présentation de quelques résultats relatifs à la bande fondamentale ν_4 du méthane	14
CONCLUSION	16
III - MODIFICATIONS DIVERSES APPORTÉES AU SPECTROMÈTRE	16
III,1. Modification de l'entrée	16
III,2. Sortie du spectromètre	17
III,2.1. Sortie de l'image suivant un axe vertical	17
III,2.2. Le cryostat et la cellule	17
Deuxième Partie	
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	21
I - SPECTRES D'ABSORPTION DE LA BANDE ν_4 DU MÉTHANE	21
I,1. Rappels théoriques	21
I,1.1. Première approximation	21
I,1.2. Structure réelle des niveaux	24
I,1.3. Calcul des niveaux d'énergie	25
I,1.4. Règles de sélection	26
I,2. Spectre d'absorption infrarouge de la bande fondamentale ν_4 du méthane	26
I,2.1. Description de l'appareillage	26
I,2.2. Présentation des résultats	26
II - SPECTRE D'ABSORPTION DE LA BANDE FONDAMENTALE ν_2 DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE (Branche Q)	40
II,1. Intérêt de l'étude du spectre infrarouge du CO ₂ vers 15μ	40
II,2. Rappels - La molécule du gaz carbonique C ¹² O ₂ ¹⁶	45
II,3. Présentation des résultats obtenus	46

Troisième Partie

LE TRAITEMENT DES INFORMATIONS	48
I - TRAITEMENT DES DONNÉES EMMAGASINÉES PAR ENREGISTRE- MENT ANALOGIQUE	48
II - TRAITEMENT AUTOMATIQUE DES DONNÉES	50
II,1. Numérisation des données fournies par le spectromètre	50
II,2. Exploitations des données	50
II,3. Lissage numérique des spectres	51
II,4. Le problème de la déconvolution	52
CONCLUSION	57
RÉFÉRENCES	58



SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE A HAUTE RÉOLUTION DE 7 A 16μ

par Jean BOTINEAU

RÉSUMÉ

Des transformations ont été apportées à un spectromètre à grilles, qui en font un moyen d'étude efficace en spectroscopie moléculaire de gaz.

Ce spectromètre a été équipé d'un dispositif précis d'étalonnage en nombres d'ondes : une source de composition spectrale connue fournit des points de référence sur le spectre à étudier ; une interpolation rigoureuse entre ces points est rendue possible par l'emploi d'un dispositif interférométrique.

Une adaptation rationnelle de détecteurs quantiques refroidis d'autre part été étudiée ; un cryostat à hélium liquide d'un type original a été conçu pour permettre d'utiliser dans les meilleures conditions un détecteur au germanium dopé au cuivre.

Un atlas complet de la bande ν_4 du méthane, vers 1300 cm^{-1} , a été établi ; la structure fine des trois branches P, Q et R est bien mise en évidence sur les spectres obtenus.

Enfin, une étude visant à rendre plus objectif et plus précis le traitement numérique des données a été entreprise.

Descripteurs (thésaurus CEDOCAR) : Spectrographie – Spectrographie infrarouge – Spectrographie moléculaire – Spectroscopie – Analyseurs spectre.

HIGH RESOLUTION 7- 16μ INFRARED SPECTROMETRY

SUMMARY

Alterations have been made on a grilles' spectrometer in order to extend its use to gas molecular spectroscopy.

This spectrometer has been equipped with an precise calibration device : a source of known spectral composition supplies the reference points to the spectrum under study ; an accurate interpolation between these points is made possible by using an interferometric device.

A rational adaptation of cooled quantum detectors has also been studied ; a liquid helium cryostat of a new type has been designed in view of using in the best conditions a copper-doped germanium sensor.

A complete atlas of the methane ν_4 band, around 1300 cm^{-1} , has been established ; the fine structure of the three P, Q and R branches is evidenced in the spectra obtained.

Lastly, a study aiming at making more objective and more accurate the numerical data reduction has been undertaken.

Descriptors (NASA thesaurus) : Spectrometers – Infrared spectrometers – Infrared spectroscopy – Spectrum analysis – Infrared spectra – Molecular spectra – Methane.

INTRODUCTION

La première étude d'un spectromètre à grande étendue géométrique fut menée par J.M. GOLAY [21]. En France, le pionnier devait être P. CONNES, avec la réalisation du S.I.S.A.M. [12].

En 1967, André GIRARD publiait une "Etude d'un Spectromètre à Modulation Sélective" [19]. Ce travail, synthèse et développement de plusieurs articles antérieurs [15, 16, 17, 18], expose un principe d'analyse spectrale particulièrement bien adapté au domaine de l'infrarouge. Les appareils conçus suivant ce principe sont connus sous le nom de "Spectromètres à grilles", et permettent l'obtention de spectres à très haute résolution dans l'ensemble du domaine infrarouge [7, 14, 39, 40].

Il existe environ une vingtaine de spectromètres à grilles à haute résolution en service dans le monde. La majorité de ces appareils ont été construits par la Société Générale d'Optique (*). C'est à l'aide d'un de ces appareils qu'a été réalisé le travail présenté dans les pages suivantes.

Une étude spectrale quantitative nécessite une précision d'étalonnage en rapport avec la résolution de l'appareil utilisé ; dans le cas d'un spectromètre très dispersif, cela pose des problèmes assez délicats à résoudre. Une solution adaptée au cas du spectromètre à grilles est présentée dans les pages suivantes.

Diverses modifications ont d'autre part été apportées à l'appareil ; en particulier, une adaptation rationnelle de détecteurs quantiques refroidis a été étudiée.

Ainsi équipé, le spectromètre a permis d'obtenir plusieurs résultats relatifs aux structures fines des bandes d'absorption ν_4 du méthane et ν_2 du gaz carbonique.

Enfin une étude portant sur une amélioration du traitement des données a été entreprise. Le but de cette étude est double : d'une part, réduire la part active de l'opérateur lors de traitement, donc augmenter l'objectivité des résultats obtenus ; d'autre part, chercher à tirer profit au maximum de l'information contenue dans le spectre enregistré en utilisant des méthodes mathématiques récentes. Les premiers résultats obtenus sont présentés.

(*) Société Jobin & Yvon - S.G.O., rue Berthollet - 92 ARCUEIL (France)

Première Partie

APPAREILLAGE ET MÉTHODES

I - LE SPECTROMÈTRE A GRILLES

I.1, Principe général

Le principe du spectromètre à grilles a été exposé et ses diverses formes décrites en détail dans les références [7, 14, 19, 33, 37, 38]. Ce qui suit constitue seulement un bref rappel des principes de base.

Si $O(x)$ est un objet unidimensionnel (par exemple un spectre d'absorption), son image $I(x)$ à travers un filtre linéaire passe-bas de réponse impulsionnelle $A(x)$ sera :

$$I(x) = A(x) * O(x) = \int A(x-x') O(x') dx'$$

La fonction $A(x)$ sera d'autant plus satisfaisante que sa forme sera plus proche d'un pic de Dirac.

Ce qui suit suppose négligeable l'influence de la diffraction.

Dans un spectromètre classique à fentes, $A(x)$ est la fonction d'autocorrélation d'une fonction exploratrice $E(x)$ qui est ici la "fonction fente", c'est-à-dire un créneau ; le seul paramètre permettant d'agir sur la forme de $A(x)$ est donc la largeur du support de $E(x)$, c'est-à-dire la largeur de la fente ; mais ce paramètre est aussi celui qui commande la luminosité de l'appareil, par l'intermédiaire de son étendue géométrique, et les deux conditions -haute résolution et grande étendue géométrique- sont incompatibles.

Le principe du spectromètre à grilles consiste à utiliser une fonction exploratrice $E(x,y)$ dépendant de deux paramètres $C(x,y)$ et $M(x,y)$, de telle sorte que résolution et étendue géométrique soient indépendant l'un de l'autre.

$$E(x,y) = (1/2) \cdot C(x,y) \cdot [1 + M(x,y)]$$

$C(x,y)$ désigne la "fonction de contour" de la fonction exploratrice ; elle est égale à l'unité dans un certain domaine, et elle est nulle ailleurs. Cette fonction $C(x,y)$ sera un des paramètres de l'étendue géométrique de l'appareil.

$M(x,y)$, "fonction de modulation" varie entre -1 et +1. Son choix permet de déterminer la forme de la réponse impulsionnelle $A(x)$, indépendamment de l'étendue géométrique de l'instrument.

Le support matériel de la fonction exploratrice $E(x,y)$ est appelé une "grille".

La réponse impulsionnelle $A(x,y)$ sera la différence entre deux fonctions $A_1(x,y)$ et $A_2(x,y)$ avec :

$$\begin{aligned} A_1(x,y) &= \int [E(x,y) *_{\bar{x}} E(x,y)] dy \\ A_2(x,y) &= \int [E(x,y) *_{\bar{x}} E(x,y + \Delta y_0)] dy \end{aligned} \quad (*)$$

(*) L'expression $\int (\alpha *_{\bar{x}} \beta) dy$ signifiera conventionnellement que, α et β étant des fonctions de x et y , on effectue l'intégrale sur la variable y du produit de convolution sur la variable x des deux fonctions, soit :

$$\int (\alpha *_{\bar{x}} \beta) dy = \int \left[\int \alpha(x',y) \cdot \beta(x-x',y) dx' \right] dy$$

Pourvu que la fonction $M(x,y)$ réponde à certaines conditions (1) alors :

$$A(x,y) = (1/4) \left[C.M \underset{x}{*} C.M \right] dy$$

Les deux fonctions $C(x,y)$ et $M(x,y)$ contribuent à déterminer la réponse impulsionnelle $A(x)$. Toutefois le choix de la fonction $M(x,y)$ sera prépondérant pour déterminer la largeur à mi-hauteur de la réponse impulsionnelle, c'est-à-dire la résolution.

La fonction $M(x,y)$ peut prendre des formes variées [7, 19, 33, 38]. Le présent travail a été réalisé à l'aide de grilles hyperboliques à asymptotes obliques, la fonction de contour étant carrée ([19] fig. I.1).

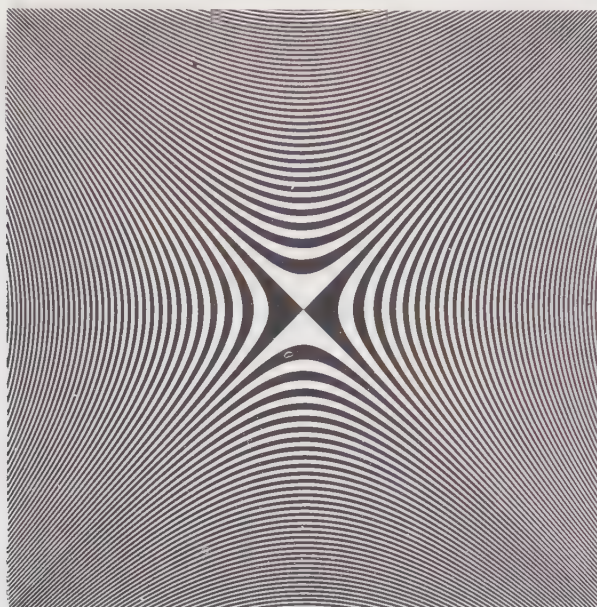


Fig. I,1 - Grille hyperbolique à asymptotes obliques.

Si $A(x)$ est la réponse impulsionnelle de l'instrument dans le cas où l'influence de la diffraction est négligeable, on aura, en présence de diffraction pour réponse impulsionnelle. $A'(x)$ avec :

$$A'(x) = A(x) * D(x)$$

$D(x)$ étant le profil de la fonction image de diffraction d'un point suivant l'axe x .

1,2. Disposition de l'appareil

La disposition du spectromètre est analogue à celle d'un instrument à fentes classique de type Littrow (fig.I2), les deux fentes étant remplacées par deux grilles (une grille d'entrée et une grille de sortie). La partie dispersive est un réseau de diffraction fonctionnant en simple passage.

Le collimateur est constitué par un miroir parabolique "off axis" travaillant autour de son foyer.

Une série d'images monochromatiques de la grille d'entrée se forme sur la grille de sortie, la direction d'étalement chromatique étant x (fig. I.2).

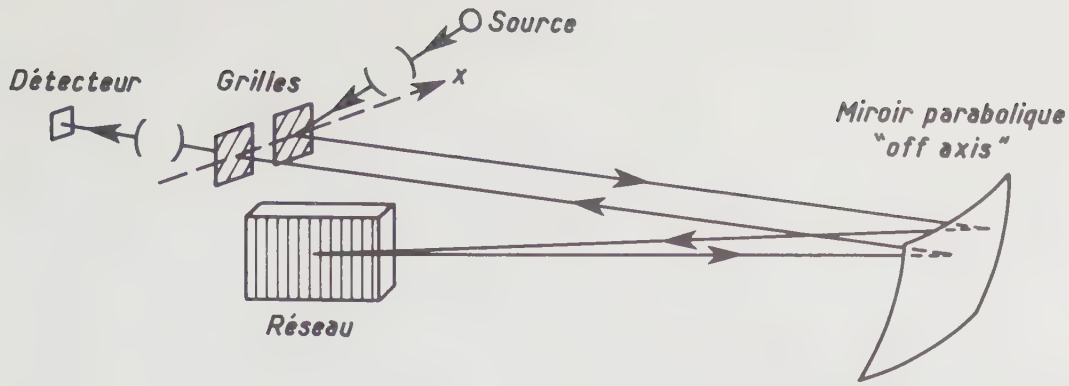


Fig. 1,2 - Schéma optique du spectromètre

Une vibration appropriée du miroir parabolique permet de faire osciller suivant l'axe y les images de la grille d'entrée avec l'amplitude Δy_0 de part et d'autre de la grille de sortie (fig. 1.3), la période de l'oscillation étant brève devant le temps de balayage de la fonction d'appareil. Une cellule associée à une chaîne ne passant pas le continu, recevant le flux issu de la grille de sortie, va ainsi détecter un signal alternatif d'amplitude :

$$A(x, y) = A_1(x, y) - A_2(x, y)$$

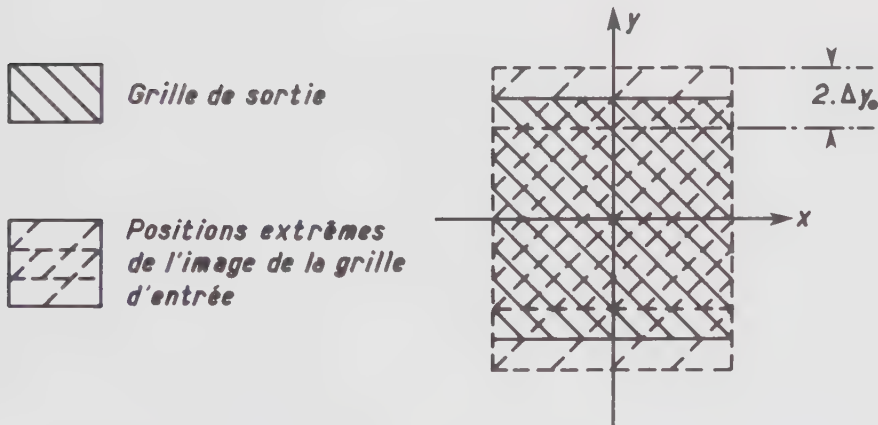


Fig. 1,3 - Oscillation de l'image de la grille d'entrée sur la grille de sortie

Les caractéristiques de l'instrument sont les suivantes :

Focale du miroir collimateur = 2 mètres

Réseau de diffraction plan de dimensions 205 x 135 mm

Grilles carrées de dimensions 28 x 28 mm

L'étendue géométrique de l'instrument ainsi déterminée est donc $0,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{strd}$. Le tableau suivant montre la variation de l'étendue géométrique en fonction de l'angle d'utilisation du réseau.

Angle d'utilisation du réseau	Etendue géométrique ($\text{m}^2 \text{ strd}$)
0°	$0,54 \cdot 10^{-5}$
30°	$0,47 \cdot 10^{-5}$
45°	$0,38 \cdot 10^{-5}$
60°	$0,27 \cdot 10^{-5}$

De telles étendues géométriques correspondent à de fortes ouvertures du faisceau au niveau du détecteur. Supposons par exemple un détecteur de surface 5 x 5 mm, ce qui est déjà un récepteur de grande surface sensible ; les ouvertures respectives auxquelles devra travailler le récepteur seront :

Angle d'incidence	n
0°	1,7
30°	2,0
45°	2,4
60°	2,6

Dans le dernier cas, le réseau est un rectangle de grande dimension suivant y.

Note sur les grilles hyperboliques

Les grilles préconisées par A. GIRARD [19] sont formées de zones alternativement transparentes et réfléchissantes, délimitées par des hyperboles équilatères d'équation :

$$x^2 - y^2 = KN \text{ avec } N \text{ entier, les axes de référence } OX \text{ et } OY \text{ étant pris à } 45^\circ \text{ des asymptotes.}$$

Les fonctions de contour $C(x,y)$ peuvent avoir des formes variées, mais admettent toujours le centre de la grille comme centre de symétrie (fig. I.4).

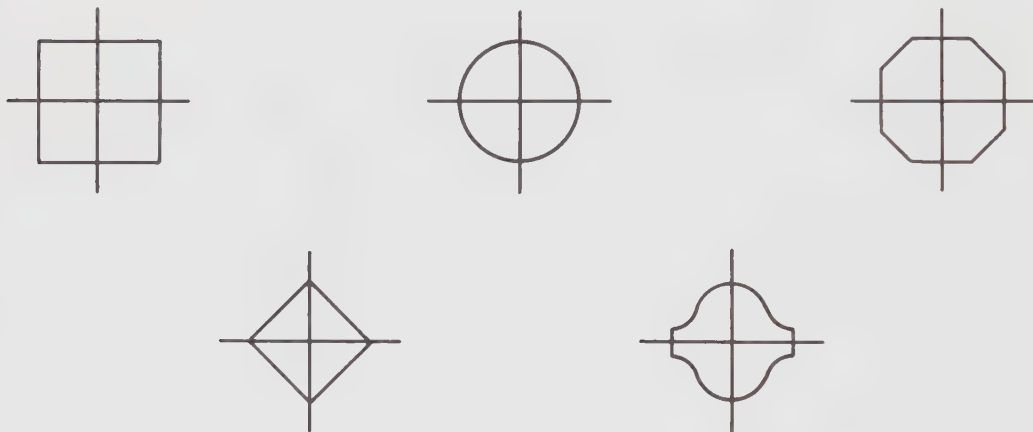


Fig. I.4 - Fonctions de contour de grille

La fonction d'autocorrélation bidimensionnelle de telles grilles hyperboliques est à symétrie de révolution [19]. Il ne faut toutefois pas en conclure que l'orientation de la grille par rapport à la direction d'étalement du spectre soit indifférente.

Soit d'abord le cas pour lequel la direction d'étalement du spectre est parallèle à une asymptote. En reprenant pour la fonction de transmission de la grille l'expression :

$$(1/2) \cdot C(x,y) \cdot [1 + M(x,y)]$$

avec

$$C(x,y) = 1 \text{ ou } 0 \quad \text{et} \quad M(x,y) = \pm 1$$

x désignant ici la direction d'étalement du spectre (voir page 5), on a alors la relation :

$$(1) \quad \int C(x, y) \cdot M(x, y) dx = 0$$

quel que soit y, ce qui signifie que le facteur de transmission global de la grille suivant l'axe x est indépendant de l'ordonnée, et est toujours 50%.

$$(2) \quad \begin{aligned} [C(u, y) *_{\underline{u}} m(u, y)]_{u=0} &= 0 \text{ quel que soit } y \\ \text{soit encore} \quad [C(u, y) *_{\underline{u}} m(u, y)]_{u=0}^2 &= 0 \text{ quel que soit } y \end{aligned}$$

et donc :

$$(3) \quad [a(u)]_{u=0} = \int [C(u, y) *_{\underline{u}} m(u, y)]_{u=0}^2 dy = 0$$

Or a(u) a pour transformée réciproque une fonction :

$$(4) \quad A(x) = \int [C(x, y) \cdot M(x, y) *_{\underline{x}} C(x, y) \cdot M(x, y)] dy,$$

qui n'est autre que la fonction d'appareil.

Par conséquent la transformée de Fourier a(u) de la fonction d'appareil A(x) est telle que :

$$a(0) = 0 \quad (\text{équation 3})$$

C'est-à-dire qu'une grille hyperbolique dont une asymptote est parallèle à la direction d'étalement du spectre ne transmet pas la fréquence nulle.

D'une façon générale, toute grille répondant rigoureusement à la condition (1) présentera le même inconvénient. En particulier cela se produira toujours dans le cas de grilles impaires suivant la variable x, correspondant à la direction d'étalement du spectre, car alors sa transformée de Fourier est impaire en u, et l'équation (2) est certainement vérifiée.

Le cas de grilles paires en x est a priori beaucoup plus favorable, bien que cette condition ne soit pas suffisante pour que l'équation (1) ne soit pas vérifiée.

En particulier, une grille hyperbolique dont les asymptotes sont à 45° de l'axe Ox n'obéit pas à l'équation (1).

Si on normalise la largeur de la grille suivant x à 1, on a pour y = 0 et k = 1 :

$$\begin{aligned} \text{Pour une grille de 1 élément} \quad (N = 1) &= \int [C.M] dx = 1 \\ \text{"} \quad 2 \text{ éléments} \quad (N = 2) &= \int [C.M] dx = 0,41 \\ \text{"} \quad 3 \text{ éléments} \quad (N = 3) &= \int [C.M] dx = 0,52 \\ \text{"} \quad 4 \text{ éléments} \quad (N = 4) &= \int [C.M] dx = 0,32 \\ \text{quelques centaines d'éléments} &= \int [C.M] dx = 0,045 \end{aligned}$$

La convergence vers zéro devenant extrêmement lente lorsque N est supérieur à 100.

Par conséquent ce type de grille assure la transmission de la fréquence nulle, mais avec une atténuation d'autant plus forte que la grille comporte davantage d'éléments.

A. GIRARD a montré que, pour de telles grilles, la fonction $g(u) = [c(u, y) * m(u, y)]^2$ pouvait s'écrire, en première approximation [19] :

$$g(u) = \frac{K}{2} \operatorname{rect} \left(\frac{x}{2K} \right) [1 + \sin(2\pi K u^2 - 2\phi)]$$

avec

$$\begin{aligned} \text{rect}\left(\frac{x}{2K}\right) &= 1 \quad \text{pour } -\frac{x}{K} < u < +\frac{x}{K} \\ &= 0 \quad \text{pour } u < -\frac{x}{K} \text{ ou } u > \frac{x}{K} \\ \phi &= \frac{\pi \varepsilon y^2}{K} \end{aligned}$$

Pour les différentes valeurs possibles de y , ϕ prendra de multiples fois toutes les valeurs entre 0 et 2π , cela d'autant plus que la grille comporte davantage d'éléments.

Par conséquent la fonction $a(u) = \int g(u)dy$ sera composée de la somme d'un terme constant et d'un terme tendant vers zéro.

II - PROBLÈMES RELATIFS A L'ÉTALONNAGE D'UN SPECTROMÈTRE A GRILLES A HAUTE RÉOLUTION (*)

Le spectre des états d'énergie d'une molécule est déterminé par la symétrie et les constantes moléculaires, ainsi que par le mode d'excitation utilisé. Inversement, un spectre enregistré dans des conditions définies permet de déterminer la symétrie et une partie des constantes de la molécule. Pour cela il est important d'étalonner le spectre de façon aussi précise que possible, ce qui implique deux conditions :

- la résolution du spectromètre doit être suffisamment élevée pour séparer toutes les raies composantes. Cette condition est rarement réalisée, surtout dans les branches du type Q.
- les points de référence de l'étalonnage doivent être déterminés avec une précision en rapport avec la résolution de l'appareil.

Dans ce qui suit, seul le cas des spectres infrarouges en absorption est étudié.

II.1, Etalonnage et dépouillement

II.1.1. Le spectromètre

L'appareil utilisé est un spectromètre à grilles fabriqué sous licence O.N.E.R.A. par la Société Générale d'Optique [16, 19, 40]. Ses principales caractéristiques étaient les suivantes lors des expériences :

- focale du collimateur = 2 m
- deux grilles de 28 x 28 mm, à dessins hyperboliques, de pas le plus fin 0,2 mm, sur support de fluorine
- réseau de diffraction "Bausch and Lomb" de 205 x 128 mm, à 73,25 traits/mm utilisé dans le 3ème ordre
- globe de 300 W chauffé à 1 500°K
- récepteur pneumatique O.N.E.R.A., de surface sensible 14 mm² et de NEP $1,7 \cdot 10^{-10}$ W/√Hz à 10 Hz.
- modulation sélective assurée par vibration à 5 Hz du miroir parabolique.

Ainsi équipé, l'appareil travaille entre 1 100 et 1 500 cm⁻¹ avec une résolution de l'ordre de 0,05 cm⁻¹. Le gaz étudié est envoyé sous une pression de l'ordre de 1/10 mm Hg dans la cuve vidée d'air ; l'épaisseur de gaz traversée est de 10 m. Le fait de plonger le réseau dans le gaz à étudier ne provoque pas de décalage spectral détectable.

(*) Ce chapitre a fait l'objet d'un article à paraître dans : "La Revue de Physique Appliquée".

II,1.2. Conditions à remplir par l'étalonnage

L'étalonnage en nombres d'ondes sur un spectromètre à grilles pose les mêmes problèmes que sur un spectromètre à fente à haute résolution. Le point fondamental est d'enregistrer simultanément spectre à étudier et repères d'étalonnage, de façon à s'affranchir des perturbations aléatoires dues aux vibrations et aux flexions, dont l'effet est d'autant plus sensible que la résolution est plus élevée.

La solution la plus rationnelle consiste à enregistrer un spectre d'absorption suffisamment bien connu et situé dans le même domaine spectral que la bande étudiée [34]. De tels spectres n'existent pas encore autour de 1300 cm^{-1} ; il est donc nécessaire d'utiliser des spectres se rapportant à une autre région spectrale. Si les points de repères ainsi fournis sont trop distants les uns des autres, il faut adjoindre au spectromètre un système d'interpolation lié aux mouvements de l'appareil.

II,1.3. Enregistrement de points de repères de nombre d'ondes

La méthode utilisée, spécifiquement adaptée au spectromètre à grilles, est basée sur le même principe que la méthode mise au point par P. VERMANDE [38]. On utilise les raies d'émission de diverses lampes spectrales entre 0,5 et 0,7 μ , raies dont les longueurs d'onde sont bien connues (voir par exemple les collections de "Proceedings of the I.A.U").

Le schéma de principe est celui de la figure I.5. La grille d'entrée est attaquée en réflexion par le faisceau infrarouge, en transmission par le faisceau d'étalonnage. Entre les deux grilles, le chemin suivi par les deux faisceaux est identique. Le faisceau infrarouge est transmis par la grille de sortie vers le récepteur infrarouge, et le faisceau d'étalonnage est réfléchi vers un photomultiplicateur de type RCA 1P21. Le signal détecté par ce dernier est réinjecté sur la chaîne infrarouge juste avant la démodulation.

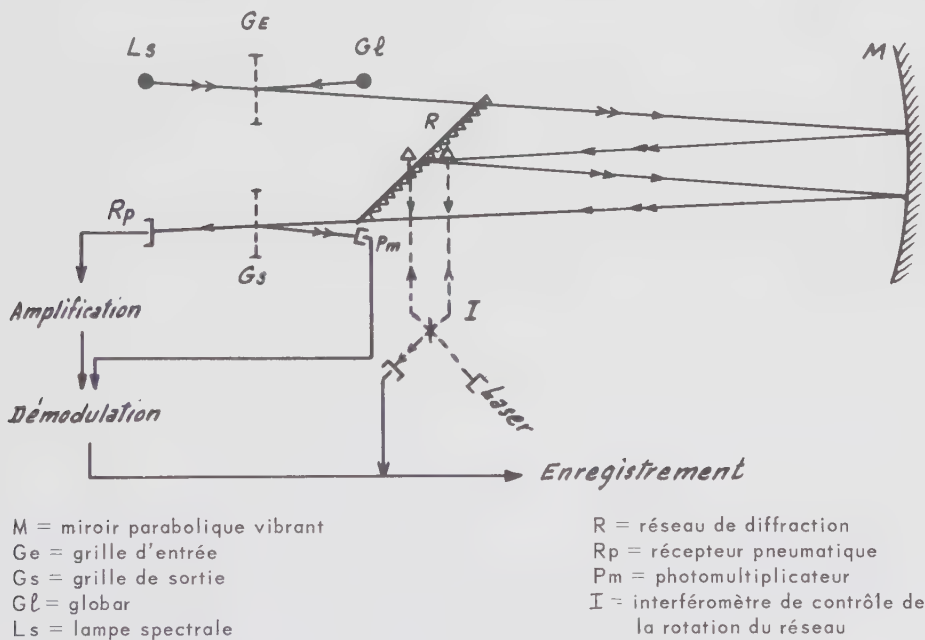


Fig. I,5 - Schéma de principe du spectromètre avec le système d'étalonnage

Lampe spectrale et photomultiplicateur sont disposés à l'extérieur de l'appareil. Pour le faisceau d'étalonnage, le réseau travaille dans des ordres variant entre 30 et 40.

Un tel système est théoriquement parfait à condition que le réseau soit dans le vide et que les deux faisceaux soient rigoureusement confondus entre les deux grilles. En fait une pression de quelques centimètres de mercure n'apporte pas de décalage entre les deux faisceaux. D'autre part le spectromètre à grilles O.N.E.R.A., diaphragmé en son centre de symétrie par la monture du réseau, ne présente qu'une très légère distorsion et il a été vérifié que même un important décalage entre le faisceau infrarouge et le faisceau d'étalonnage ne provoque pas d'erreur sensible.

II, 1.4. Interpolation entre les raies d'étalonnage

Une solution classique consiste à monter sur le spectromètre un interféromètre dont la différence de marche rend compte du mouvement de l'appareil, y compris les micro-fluctuations; le montage dépend de la disposition du spectromètre [10, 23, 34].

Le spectromètre à grilles O.N.E.R.A. est suffisamment court (2 mètres entre les grilles et le miroir) pour que l'influence des flexions d'ensemble soit négligeable. Par contre le mouvement du réseau et de l'enregistreur sont sujets à des irrégularités plus ou moins aléatoires, tout à fait détectables en comparant deux enregistrements du même spectre.

Le dispositif adopté est un interféromètre de Michelson dont les miroirs sont remplacés par des catadioptrés trirectangles en verre solidaires de la plate forme du réseau (fig. I.6). La séparatrice est constituée par deux prismes de verre 30 x 60° collés par la grande face de l'angle droit, cette face ayant au préalable reçu un traitement semi-réfléchissant. La lumière est fournie par un laser He Ne de faible puissance. L'axe de rotation du réseau, perpendiculaire au plan formé par les deux rayons interférents, est médiatrice du segment joignant les sommets des trièdres, ce qui permet aux deux rayons interférents de se superposer exactement quel que soit l'angle dont ont tourné les trièdres.

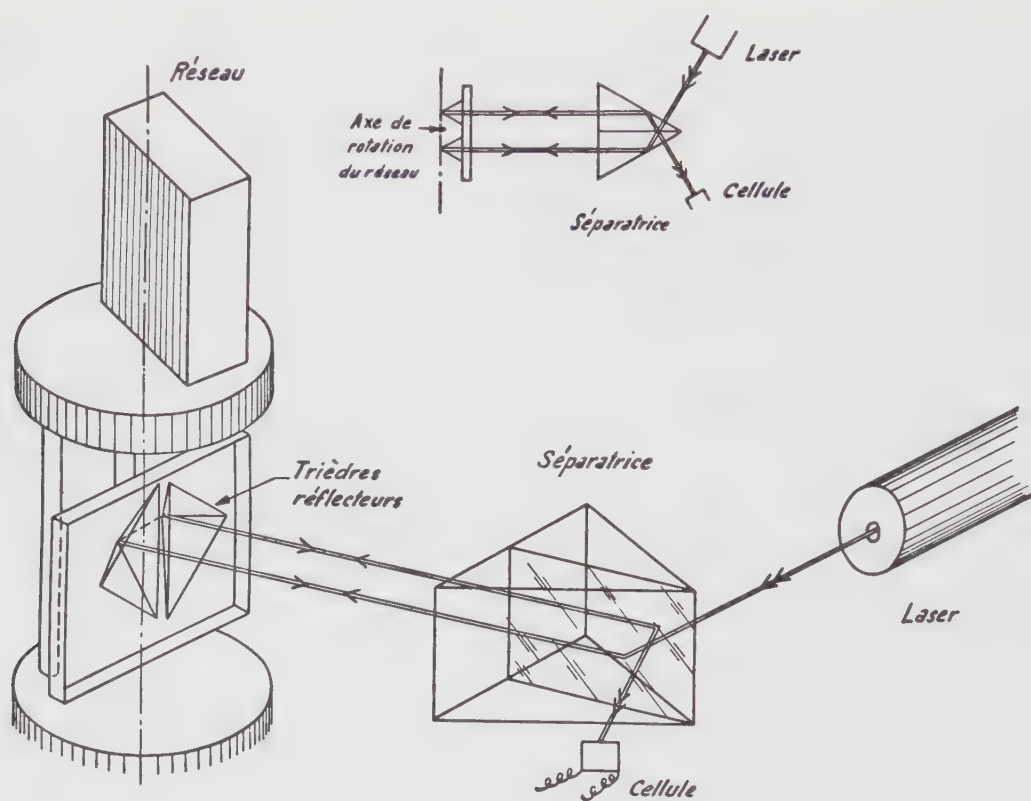


Fig. I,6 - Schéma de l'interféromètre de contrôle de la rotation du réseau

Les trièdres sont collés par leur grande face sur une lame de verre, et l'interféromètre est réglé au voisinage de l'ordre zéro ; ce montage très simple permet de faire travailler les trièdres dans les meilleures conditions.

(*) Il convient de remarquer qu'en faisant travailler l'interféromètre dans un ordre convenable, on pourrait avoir une loi de répartition des franges d'interpolation rigoureusement linéaire en longueur d'onde. Mais pour les angles d'inclinaison du réseau très élevés, le montage mécanique devrait être plus complexe afin de faire travailler les trièdres à peu près normalement en faisceau laser.

La loi de répartition des franges en fonction du nombre d'onde peut être déterminée expérimentalement au moyen d'un développement limité. Le calcul montre toutefois que si l'interféromètre travaille au voisinage de l'ordre zéro et si les raies d'étalonnage sont à une distance angulaire inférieure à un demi-degré de rotation du réseau, on peut considérer que le nombre de franges est proportionnel à l'angle de rotation du réseau, l'erreur systématique étant inférieure à $0,001 \text{ cm}^{-1}$ pour une course du réseau de 4 degrés (*) de part et d'autre de la différence de marche nulle.

II,1.5. Détermination du nombre d'ondes d'une raie spectrale

Un spectre de travail se présente comme celui de la figure I.7 :

- 2 raies d'étalonnage de nombres d'onde σ_1 et σ_2 enregistrées dans les ordres K_1 et K_2 .
- n raies à mesurer de nombre d'onde σ_n enregistrée dans l'ordre K_n .
- un réseau de franges d'interpolation comportant m_{12} franges entre σ_1 et σ_2 et m_{1n} franges entre σ_1 et σ_n .

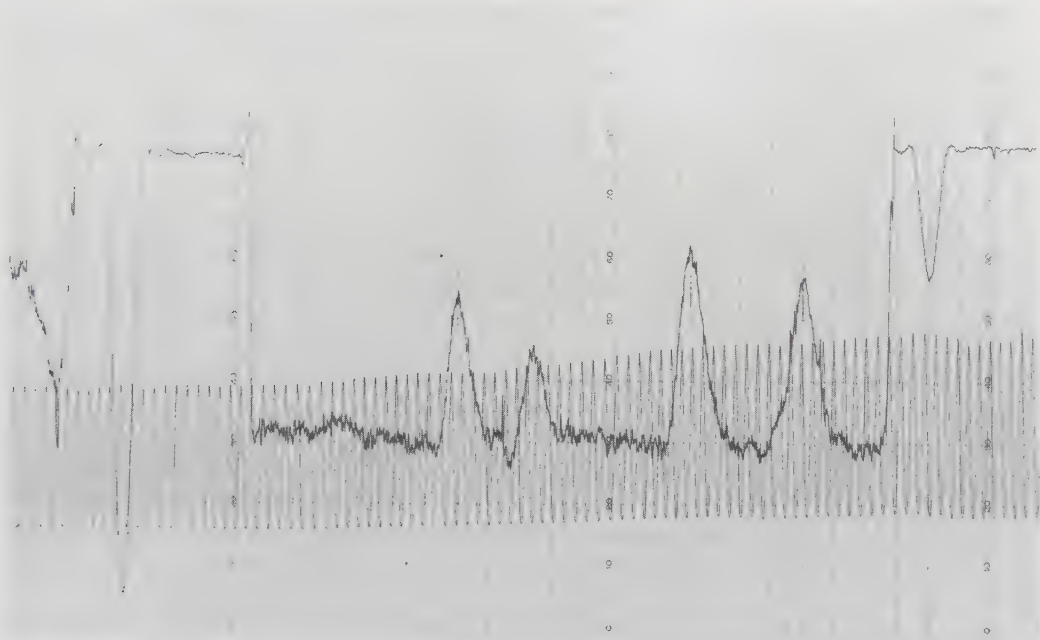


Fig. I,7 - Exemple de spectre de travail avec deux raies d'étalonnage

La relation de base est du type $A \sin \theta = K/\sigma$, A étant un coefficient caractéristique de l'appareillage et θ l'angle dont est incliné le réseau.

Les valeurs (σ_1, K_1) et (σ_2, K_2) permettent de déterminer les angles θ_1 et θ_2 . On calcule alors la valeur de θ_n la relation :

$$\theta_1 = \theta_n = \frac{m_{1n}}{m_{12}} (\theta_1 - \theta_2)$$

On déduit enfin du couple (θ_n, K_n) la valeur de σ_n . Ce calcul se programme très simplement sur un ordinateur.

Un contrôle de la méthode d'étalonnage a été effectué à l'aide du spectre d'absorption de la molécule CO vers $4\,000 \text{ cm}^{-1}$, dont les valeurs des nombres d'onde sont bien connues [35]

Dans le domaine spectral $1\,200 - 1\,400 \text{ cm}^{-1}$, la précision atteinte est de $0,004 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies intenses et isolées.

II,2. Présentation de quelques résultats relatifs à la bande fondamentale ν_4 du méthane

Le spectre complet de la bande pourra être consulté plus loin (IIème partie II). Ci-dessous figurent quelques exemples caractéristiques, ainsi qu'une comparaison avec des résultats antérieurs tant théoriques qu'expérimentaux [27, 29, 30].

La figure I.8 représente la tête de la branche **Q**, qui est la région la plus dense en raies de toute la bande ; les nombres d'ondes associés sont les suivants :

(Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1})

O.N.E.R.A. (mesuré)	RAO MORET BAILLY (mesuré)	KYLE (calculé)	MIGBOTTE - NEVEN - SWENSSON (mesuré)			
			spectre solaire	laboratoire		
1 306,832 ,627 ,428 ,254 ,106 ,021 1 305,989 ,905 ,809 ,688 ,635 ,563 ,454 ,413 ,286 ,092 ,002 1 304,847 ,602 ,463 ,332 ,223 1 303,951	1 304,566	1 306,15	1 304,99	1 306,15	1 306,00	
1 305,97		,88				
,86		,78				
,70		,75				
,68		,59				
,66		,58				
,61		,48				
,42		,41				
,40		,39				
,35		,33				
,30		,31				
,28		,30				
,26		,11				
,23		1 303,99				
,21						
,16						
,08						
,01						
			1 304,88			
			1 304,47			
			1 304,29			



Fig. I,8 - Bande ν_4 du méthane - Tête de la branche Q

Dans cette bande, peu de valeurs ont été mesurées par RAO et MIGEOTTE, en raison du manque de résolution des appareils utilisés.

La figure I.9 représente le groupe de deux raies R2, difficilement séparées par le spectromètre ; les nombres d'ondes associés sont les suivants :

O.N.E.R.A. (mesuré)	RAO - MORET - BAILLY		KYLE (calculé)	MIGEOTTE - NEVEN - SWENSSON (mesuré)	
	(mesuré)	(calculé)		spectre solaire	laboratoire
1 322,109 1 322,162	{ 1 322,139	1 322,106 1 322,181	1 322,03 1 322,13	{ 1 322,15	1 322,12



Fig. I,9 - Bande ν_4 du méthane
Groupe R_2

Le groupe de trois raies R_3 apparaît nettement dissocié sur la figure I.10

1 327,063	}	1 327,266	1 327,277	1 326,78	}	1 327,29	1 327,25
1 327,244			1 327,336	1 327,07			
1 327,396			1 327,424	1 327,30			

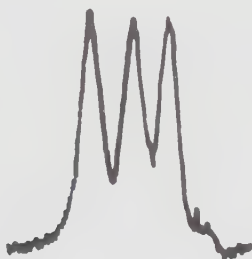


Fig. I,10 - Bande ν_4 du méthane
Groupe R_3

Considérons enfin le groupe R_7 , composé de six raies (fig. I.11)

1 346,328	}	1 346,352	1 346,432	1 344,28	}	1 346,31	1 346,25
1 346,573		1 346,648	1 346,582	1 344,77		1 346,61	1 346,60
1 346,735		1 347,042	1 346,782	1 345,09		1 346,98	1 347,02
1 347,052	}	1 347,946	1 347,009	1 345,68	}	1 348,00	1 348,00
1 347,918			1 347,764	1 347,28			
1 348,034			1 347,952	1 347,49			

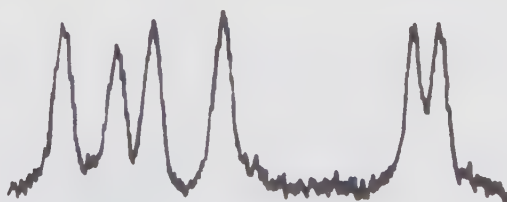


Fig. I,11 - Bande ν_4 du méthane
Groupe R_7

De ceci, il ressort que les valeurs mesurées à l'O.N.E.R.A. semblent mieux correspondre aux valeurs précédemment mesurées qu'aux valeurs calculées par les divers auteurs.

Un nouveau calcul des constantes moléculaires du méthane s'impose donc, d'autant plus que en branche Q peut fournir toute une série de nouvelles équations.

* Ce travail, effectué à partir des spectres réalisés à l'O.N.E.R.A., est en cours au laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris.

Conclusion

Le gain important de luminosité apporté pour l'emploi de grilles dans un spectromètre infrarouge permet d'atteindre la résolution maximale des réseaux utilisés, avec une vitesse de balayage relativement grande. Par adjonction de dispositifs optiques d'étalonnage, la précision de la graduation de l'échelle spectrale des enregistrements est maintenant compatible avec les plus hautes résolutions permises.

III - MODIFICATIONS DIVERSES APPORTÉES AU SPECTROMÈTRE

Afin d'améliorer les conditions d'enregistrement des spectres, plusieurs modifications ont été apportées au spectromètre.

La source infrarouge a été montée dans un compartiment étanche afin d'éliminer autant que possible les raies parasites dues à l'absorption atmosphérique.

La sortie de l'appareil a été transformée pour une utilisation plus rationnelle des détecteurs infrarouge refroidis. Un cryostat d'un type particulier a été construit pour le montage de telles cellules.

III,1. Modification de l'entrée

Afin d'atténuer l'absorption parasite due à l'atmosphère, la source infrarouge a été montée dans une enceinte mise sous vide.

La source, un Globar de 400 Watts, est entourée d'une circulation d'eau destinée à éviter un trop grand échauffement.

Ce compartiment est isolé de la cuve contenant le spectromètre par un hublot.

Le montage est représenté sur la figure I.12.

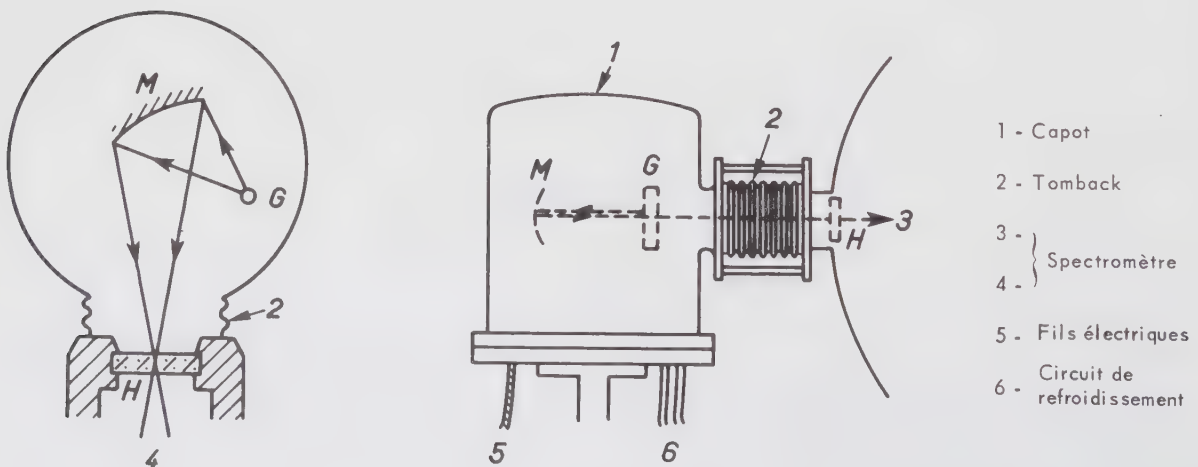


Fig. I,12 - Bloc source

III.2, Sortie du spectromètre

L'emploi de récepteurs infrarouges quantiques permet, dans un domaine déterminé, d'obtenir une détectivité supérieure au récepteur pneumatique. Mais il est nécessaire de les refroidir, et parfois à de très basses températures. Aussi a-t-on intérêt, pour des raisons technologiques, à former l'image de sortie à l'extérieur du spectromètre selon un axe vertical.

Pour travailler dans la région de $15/\mu$, le meilleur détecteur est du type Germanium dopé au cuivre, refroidi à l'hélium liquide.

III.2.1. Sortie de l'image suivant un axe vertical

Elle est obtenue simplement au moyen d'un transport d'image à deux lentilles et d'un miroir. L'emploi de lentilles ne présente pas d'inconvénient du fait qu'elles se placent après la grille de sortie, et qu'elles ne jouent donc qu'un rôle de collecteur de lumière (fig. I.13).

La source S et le réseau R sont ainsi conjugués sur la surface sensible du détecteur D.



Fig. I.13 - Optique de sortie

III.2.2. Le cryostat et la cellule

On a intérêt, afin de limiter au maximum la traversée de matière, à utiliser la dernière lentille du transport d'images comme fenêtre d'entrée du cryostat. Cela implique plusieurs conditions :

- Il est nécessaire que la cellule soit bien sur l'axe de la lentille (cette dernière, ayant une très grande ouverture, doit travailler dans les meilleures conditions possibles).
- Un réglage en translation de la lentille par rapport à la cellule doit être prévu pour la mise au point.
- Un réglage en translation du cryostat doit être possible, pour faire coïncider son axe de sortie du faisceau.

Trois problèmes d'ordre technologique se posaient alors :

- Maintien du centrage de la cellule.
- Montage de la lentille sur le cryostat.
- Montage du cryostat sur l'appareil.

a) Le cryostat (fig. I.14) est composé d'un réservoir contenant 1 litre d'hélium liquide, ce réservoir portant à sa base le détecteur collé sur un bloc de cuivre. L'ensemble est protégé par une chemise écran en contact avec une garde d'azote liquide. L'ensemble est en cuivre doré. Les deux réservoirs communiquent avec l'extérieur par des conduits d'acier "Tombacs" permettant une certaine souplesse de l'ensemble. Sous le réservoir d'azote se trouve une réserve de charbon actif destinée à maintenir un très bon vide dans l'enceinte du cryostat.

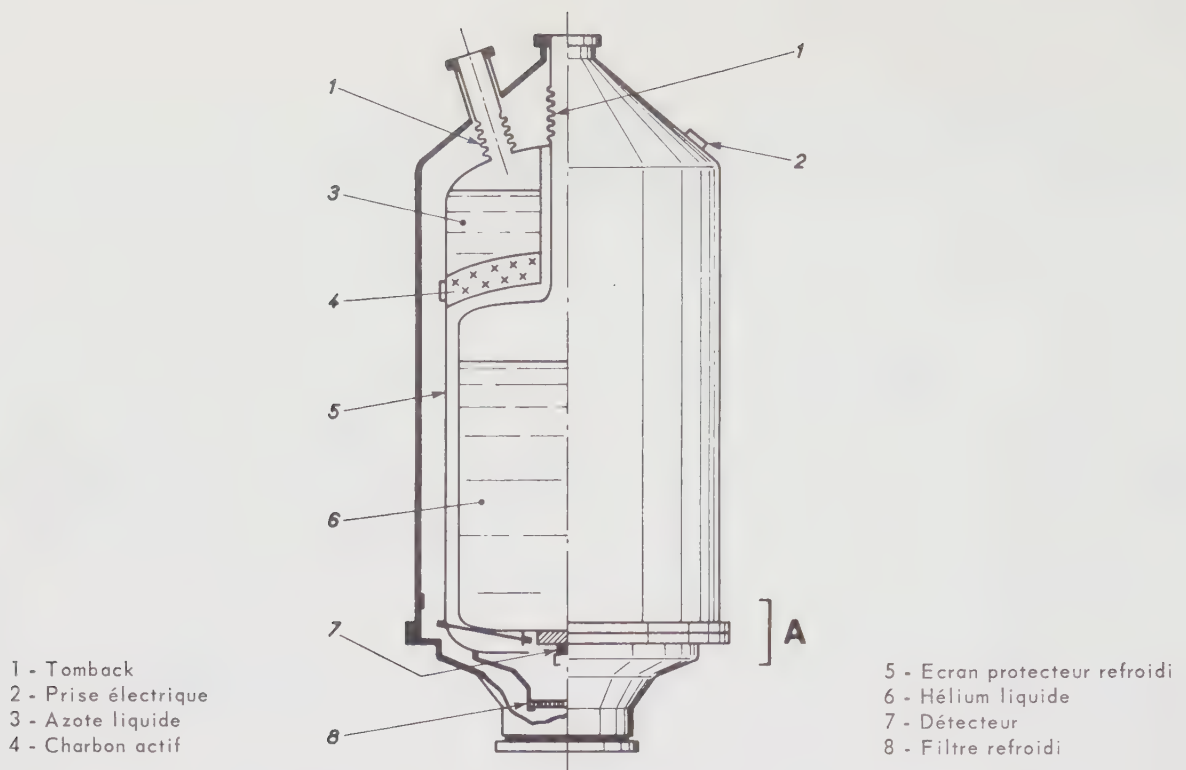


Fig. I,14 - Schéma du cryostat

b) Centrage de la cellule : Le centrage de la cellule doit être fait par une liaison mécanique à la base du cryostat. Cette liaison doit se maintenir lors du refroidissement et ne doit pas être à l'origine d'une fuite thermique trop importante. Pour cela la base du réservoir d'hélium est fixée à la chemise protectrice par trois haubans en nylon, (fig. I. 15) la chemise étant elle-même centrée sur l'enveloppe extérieure au moyen de trois pointes en acier.

c) Montage de la lentille : La distance entre la lentille et le cryostat doit être réglable. D'autre part cette lentille doit être montée de façon absolument étanche.

Le 1er point est aisé à résoudre par l'emploi d'une monture de lentille portant à l'extérieur un pas de vis et un joint torique (fig. I.15).

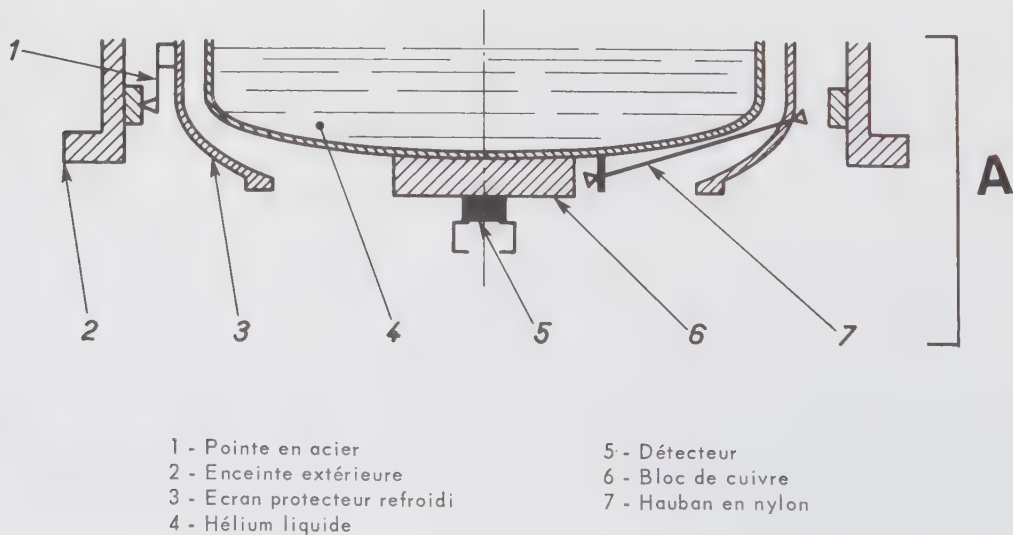


Fig. I,15 -

Le 2ème point est plus délicat du fait de la très grande courbure d'une des faces de cette lentille "sphérico-parabolique". On injecte entre la lentille et la monture un joint de colle au silicone ("Tecsil") sous pression ; une fois sec, le montage est parfaitement étanche (fig. I.16).

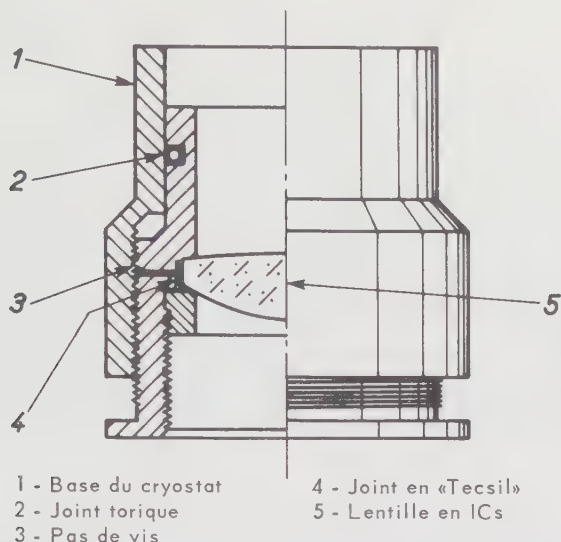


Fig. I,16 - Montage de la lentille du cryostat

d) Montage du cryostat sur l'appareil : Un réglage sur le dernier miroir (M) (fig. I.17) permet de centrer le faisceau sur la lentille d'entrée L du cryostat. Un réglage doit permettre la coïncidence de l'axe du faisceau et de celui du cryostat, en maintenant l'étanchéité du spectromètre (fig. I.17) : le cryostat tourne autour d'un secteur sphérique Σ centré sur le centre optique de la lentille L_2 , un "tomback" T assurant l'étanchéité. Des vis permettent de bloquer le cryostat dans la position choisie. La cellule étant reliée à la masse du cryostat, il faut isoler le cryostat du spectromètre au moyen d'une feuille de caoutchouc et de vis en nylon (fig. I.17).

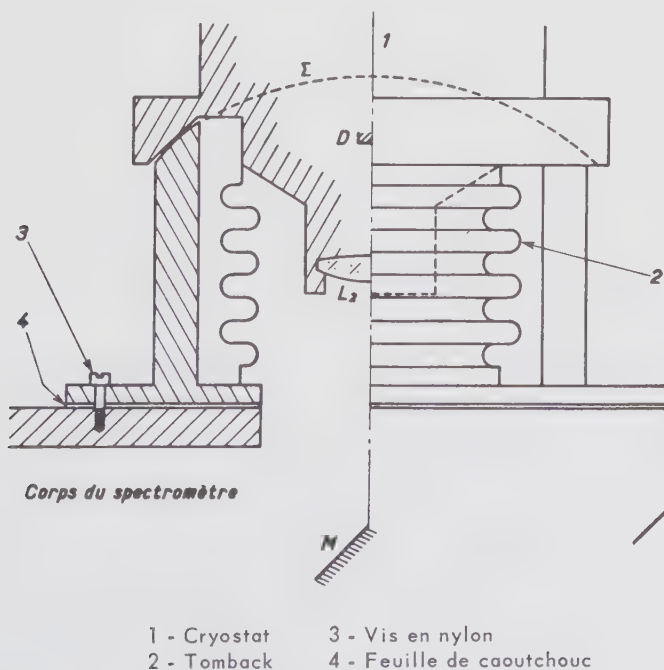


Fig. I,17 - Montage du cryostat sur l'appareil

e) Filtrage : Les filtres sont montés juste devant le détecteur dans une monture fixée sur la chemise-écran à 77°K, ce qui permet de limiter le rayonnement parasite reçu par la cellule.

L'autonomie du cryostat est de l'ordre de 8 heures, ce qui correspond à une journée de travail.

f) Performances : La cellule au germanium-cuivre utilisée précédée d'un filtre passe-haut 12 μ refroidi par la garde d'azote, a pour NEP (*) :

$$\text{NEP} : 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}} \text{ à } 15 \mu$$

Le bruit photonique théorique correspondant est inférieur à $3 \cdot 10^{-12} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}}$

Le récepteur pneumatique utilisée a pour NEP :

$$\text{NEP}_{\text{RP}} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}}$$

Le gain apporté par le détecteur quantique, pour travailler vers 15 μ , est donc de l'ordre de 4.



(*) NEP : Noise Equivalent Power.

Deuxième Partie

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'appareillage décrit dans les pages précédentes a permis d'obtenir des résultats expérimentaux relatifs à l'absorption infrarouge de deux constituants mineurs de l'atmosphère :

- La structure de la bande fondamentale ν_4 du méthane (CH_4), située vers $1\,300\text{ cm}^{-1}$, a ainsi pu être mise en évidence. La molécule du méthane présente, en raison de sa symétrie particulière, un grand intérêt du point de vue de la théorie des spectres moléculaires.

- Quelques spectres de la bande fondamentale ν_2 de l'anhydride carbonique (CO_2) ont également été obtenus. Cette bande joue un rôle important dans l'étude de l'atmosphère, en raison de sa grande intensité et de l'homogénéité de répartition du gaz carbonique atmosphérique.

I - SPECTRES D'ABSORPTION DE LA BANDE ν_4 DU MÉTHANE

I, 1. Rappels théoriques

L'étude théorique de la bande ν_4 du méthane a fait l'objet de plusieurs travaux, en particulier de la part de H.A. CHILDS [9] et de J. MORET-BAILLY [30], dont le formalisme sera utilisé.

I, 1. 1. Première approximation [24]

Le spectre d'énergie d'un système moléculaire se présente sous forme d'une suite discrète de valeurs. En toute première approximation, on peut l'assimiler au spectre d'énergie d'une somme d'oscillateurs harmoniques. Le schéma énergétique de l'oscillateur harmonique est rappelé figure II.1. A chaque niveau d'énergie est associé le nombre quantique ν , qui peut prendre les valeurs entières 0, 1, 2, 3, ... Si l'oscillateur est doublement dégénéré, il faut faire intervenir en outre un nombre quantique l . Pour un oscillateur triplement dégénéré, un troisième nombre quantique m est nécessaire ; dans ce dernier cas, on a :

$$\begin{aligned} \nu &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ l &= \nu, \nu-2, \nu-4, \dots \text{ 1 ou 0 } \\ m &= -l, -l+1, -l+2, \dots +l \end{aligned}$$

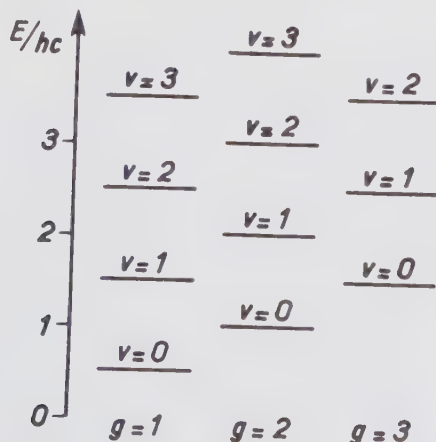


Fig. II, 1 - Schéma énergétique de l'oscillateur harmonique

La molécule du méthane est formée par 4 atomes d'hydrogène disposés au sommet d'un tétraèdre régulier, dont le centre est occupé par un atome de carbone (fig. II.2). Un tel système vibre de façon complexe, mais peut être décomposé en une somme de 4 oscillateurs harmoniques, avec pour nombres quantiques principaux associés v_1, v_2, v_3, v_4 (fig. II.3). Le premier oscillateur est non dégénéré, le deuxième est doublement dégénéré, les deux autres triplement dégénérés.

Des quatre transitions fondamentales, seules la troisième et la quatrième sont permises, la seconde (avec pour état supérieur $v_2 = 1, v_1 = v_3 = v_4 = 0$) étant accidentellement active, en raison d'une résonance avec le niveau proche d'état défini par : $v_4 = 1, v_1 = v_2 = v_3 = 0$.

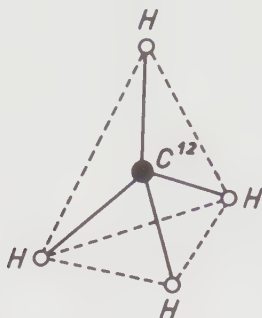


Fig. II,2 - Molécule du méthane

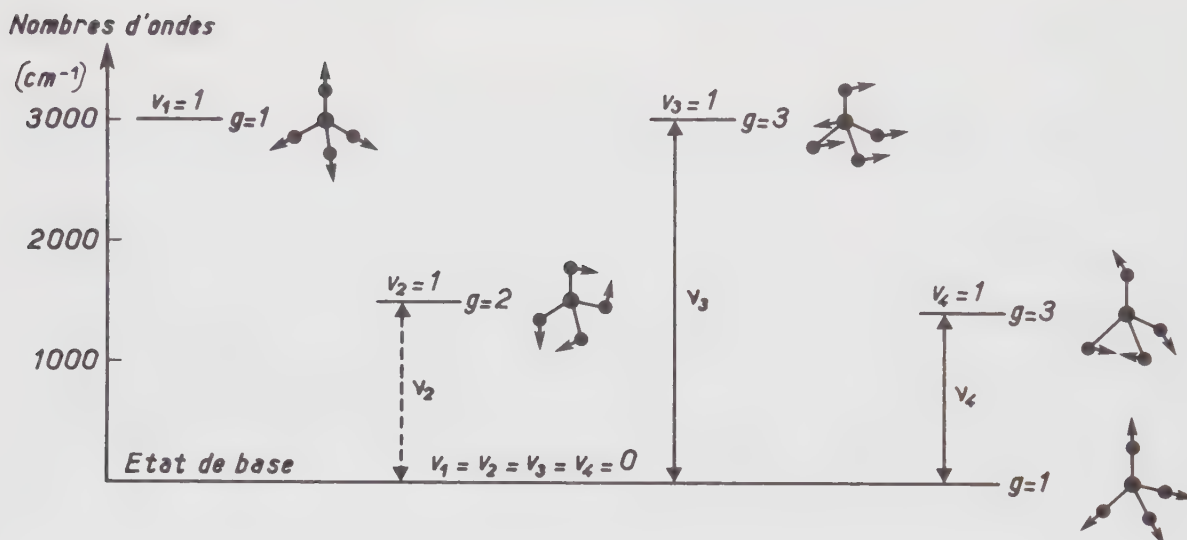


Fig. II,3 - Schéma énergétique de la molécule du méthane

L'étude présente porte sur la bande fondamentale ν_4 , qui correspond à la transition entre l'état vibrationnel fondamental et l'état défini par : $v_1 = v_2 = v_3 = 0, v_4 = 1$.

La molécule de méthane est, en raison de sa symétrie, une toupie sphérique. L'effet dû à la rotation de la molécule se traduit par une décomposition (partielle en première approximation) en sous-niveaux rotationnels.

La rotation de la toupie sphérique est caractérisée par son moment angulaire $\vec{P}$. Dans un état donné du système, il est possible de mesurer simultanément (fig. II.4) :

- le module $|\vec{P}|$ du moment angulaire :

$$|\vec{P}| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad \text{avec} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

- la projection de $\vec{P}$ sur un axe Oz lié à la molécule :

$$P_z = \hbar K \quad \text{avec} \quad K = -J, -J+1, -J+2, \dots, +J$$

- la projection de $\vec{P}$ sur un axe OZ fixe dans l'espace

$$P_z = \hbar M \quad \text{avec} \quad M = -J, -J+1, -J+2, \dots, +J$$

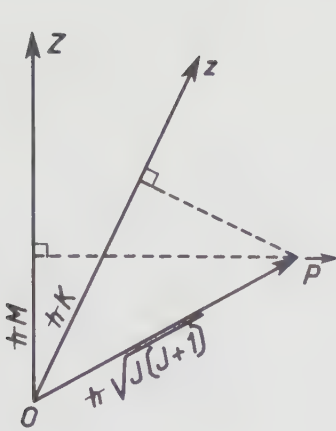


Fig. II,4 - Toupie sphérique - Quantification du moment angulaire

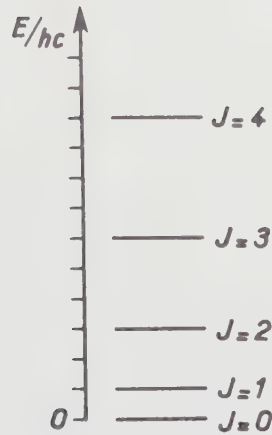


Fig. II,5 - Niveaux d'énergie du rotateur rigide de type toupie sphérique

Si l'origine est prise pour $J = 0$ (absence de rotation), l'énergie E des niveaux correspondants est de la forme (fig. II.5) :

$$\frac{E}{hc} = BJ(J+1) \quad \text{avec} \quad B = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} = \text{constante d'inertie}$$

I étant le moment d'inertie de la toupie sphérique.

Ainsi, en première approximation, les niveaux de vibration-rotation impliqués dans la transition ν_4 sont de la forme :

$$\frac{E}{hc} = \omega_4 \left(\nu_4 + \frac{3}{2} \right) + BJ(J+1)$$

La règle de sélection sur J est $\Delta J = 0, +1$.

Selon ce schéma simplifié, le spectre comportera donc 3 branches distinctes P, Q et R avec pour nombres d'ondes:

$$P(J) = \nu_0 - 2BJ$$

$$Q(J) = \nu_0$$

$$R(J) = \nu_0 + 2B(J+1)$$

Dans cette approximation, les raies des branches P et R sont équidistantes et disposées de part et d'autre de la branche Q dont toutes les raies sont superposées (fig. II.6).



Fig. II,6 - Spectre schématisé de la bande ν_4 du méthane

1,1.2. Structure réelle des niveaux [30]

La détermination rigoureuse des niveaux d'énergie d'une molécule considérée comme un ensemble de noyaux et d'électrons est un problème très complexe. Le théorème de BORN et OPPENHEIMER [4] démontre toutefois que le problème des noyaux peut, avec une très bonne approximation, être traité indépendamment des électrons.

Une étude détaillée du mouvement des noyaux nécessite d'importantes modifications du modèle simplifié du paragraphe précédent :

- le niveau vibrationnel défini par : $v_4 = 1, v_1 = v_2 = v_3 = 0$ est triplement dégénéré, d'où la présence d'un moment angulaire vibrationnel $\vec{l}_4$ de module $\hbar \sqrt{l_4(l_4+1)} = \hbar \sqrt{2}$; $\vec{l}_4$ peut prendre 3 orientations différentes par rapport au moment angulaire total $\vec{P}$, chacune de ces orientations correspondant à une énergie différente (fig. II.7).

- dans l'étape suivante, il faut tenir compte de l'orientation du moment angulaire par rapport à la molécule ce qui est à l'origine de la levée de nombreuses dégénérescences des niveaux d'énergie (fig. II.8).

- il faut en outre tenir compte de l'anharmonicité de l'oscillateur, de la distortion centrifuge et de la variation du moment d'inertie lors de la vibration de la molécule.

L'hamiltonien calculé par DARLING et DENNISON [13] permet de tenir compte de ces différents effets.

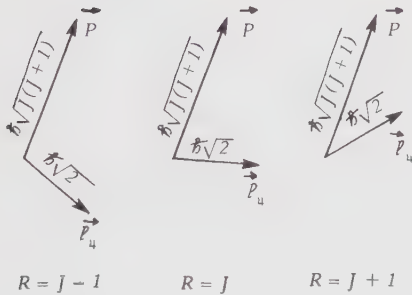


Fig. II,7 - Orientations possibles du moment angulaire vibrationnel par rapport au moment angulaire total

(état $v_1 = v_2 = v_3 = 0, v_4 = 1$)

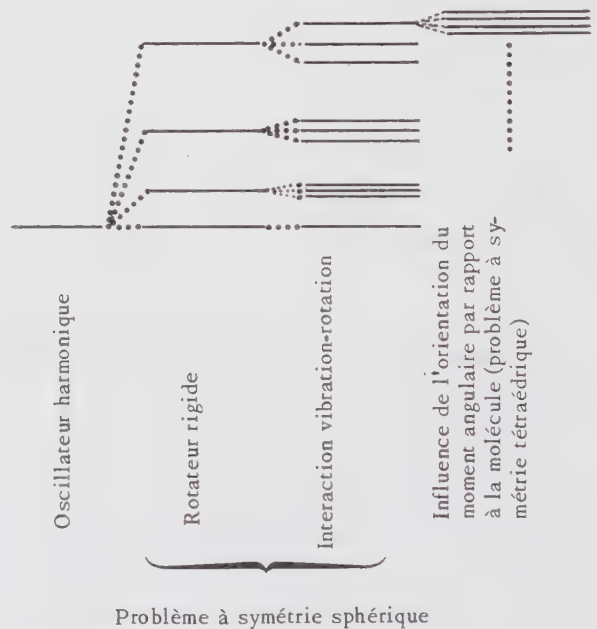


Fig. II,8 - Schématisation de la levée des dégénérescences d'un niveau vibrationnel

1.1.3. Calcul des niveaux d'énergie [30]

La bande fondamentale ν_4 du méthane a pour origine la transition entre le niveau de base :

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = l_2 = l_3 = l_4 = m_3 = m_4 = 0$$

et le niveau excité

$$\begin{aligned} v_1 = v_2 = v_3 = l_2 = l_3 = m_3 &= 0 \\ v_4 = l_4 &= 1 \quad m_4 = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Le niveau vibrationnel excité est dégénéré 3 fois. Chacun des sous-niveaux de rotation est caractérisé par le moment angulaire total de la molécule $\vec{P}$ (avec $|\vec{P}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$) et par un moment angulaire de vibration $\vec{L}_4$ (avec $|\vec{L}_4| = \hbar \sqrt{2}$).

Une "représentation couplée" (fig. II.9) permet de substituer aux nombres quantiques K et m_4 (respectivement la projection de $\vec{P}$ sur un axe lié à la molécule et la projection de $\vec{L}_4$ sur ce même axe) les nombres et indices quantiques :

- R , (entier tel que $[J - l_4] \leq R \leq J + l_4$) se rapportant au module du moment angulaire de rotation pure ($|\vec{R}| = \hbar \sqrt{R(R+1)}$); $\vec{R}$, $\vec{P}$ et $\vec{L}_4$ sont liés par la relation $\vec{P} = \vec{R} + \vec{L}_4$

- C , indice relatif au type de symétrie de l'état, faisant intervenir le fait que la molécule est à symétrie tétraédrique

- n , indice permettant de distinguer les états correspondants aux mêmes valeurs du couple (R, C) .

Le niveau de base est caractérisé par des nombres et indices quantiques analogues, avec $v_4 = l_4 = m_4 = 0$, soit $R = J$.

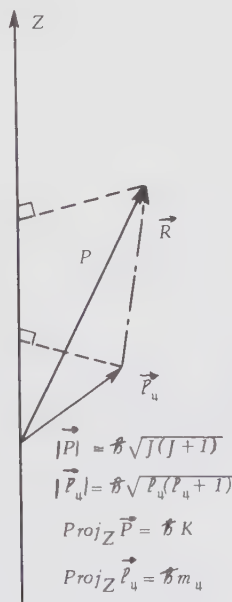


Fig. II,9 - Couplage des moments angulaires

Les niveaux d'énergie peuvent alors être calculés en résolvant l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire en calculant les valeurs propres de la matrice hamiltonienne correspondante.

L'Hamiltonien de Darling et Dennison, transformé selon le schéma précédent, est représenté par une matrice qui, pour le niveau vibrationnel supérieur, est diagonale par rapport à v_4 , l_4 , J et C , mais est non diagonale en R et en n . Les valeurs propres peuvent être déterminées avec une bonne approximation par un calcul de perturbations.

1,1.4. Règles de sélection [30]

Les transitions de vibration-rotation impliquées dans ν_4 obéissent aux règles de sélection suivantes :

$$C^o = C \quad (\text{règle rigoureuse})$$

$R^o = R$ (règle peu rigoureuse, ce qui est à l'origine de la présence dans les spectres de "raies interdites")

$$n^o = n \quad (\text{règle rigoureuse seulement si } R^o = R).$$

L'indice (o) se rapporte au niveau inférieur.

A chaque valeur de R correspondent trois valeurs de J ($J = R-1, R, R+1$) qui correspondent à 3 raies notées $P_R^{(C,n)}$, $Q_R^{(C,n)}$, $R_R^{(C,n)}$

La décomposition de la bande en 3 branches P, Q, R mise en évidence par la théorie simplifiée du (§ 1) se retrouve donc, mais ici l'aspect prévu sera beaucoup plus complexe, en raison de la levée de nombreuses dégénérescences.

1,2. Spectre d'absorption infrarouge de la bande fondamentale ν_4 du méthane

Depuis le travail effectué par W.H.J. CHILDS et H.A. JAHN [9] d'après un spectre de A.H. et H.H. NIELSEN [36], l'analyse théorique la plus détaillée de la bande fondamentale du méthane a été faite par J. MORET-BAILLY [30] d'après un spectre obtenu par K. NARAHARI RAO ; la limite de résolution sur ce spectre était de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Plus récemment, T.G. KYLE publiait un atlas du spectre infrarouge du méthane basé pour la bande ν_4 sur un spectre atmosphérique obtenu à l'Université de Denver ; afin d'améliorer la résolution, KYLE utilisa une méthode analytique qui permit d'atteindre une limite de résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ [27].

Ce qui suit comporte une liste complète des nombres d'ondes dans le vide de cette bande ; ces valeurs sont calculées à partir de spectres d'absorption enregistrés à l'aide du spectromètre à grilles. Ce travail, effectué en collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, est la base d'une étude théorique menée par l'équipe de ce laboratoire.

1,2.1. Description de l'appareillage

Le spectromètre à grilles est celui décrit dans la première partie, équipé d'un récepteur pneumatique (voir Ière partie, II A 1). La limite de résolution théorique, définie comme étant la largeur à mi-hauteur de la fonction instrumentale, est de $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

L'appareil est mis sous vide, et le méthane est directement introduit dans la cuve du spectromètre, sous une pression de l'ordre de $0,1 \text{ mm}$ de mercure. La longueur du trajet optique est de 10 m . Il a été vérifié que le fait de faire travailler le réseau dans le milieu absorbant ne donne pas de déplacement détectable de la position des raies.

Le système d'étalonnage est celui décrit dans la IIème partie II.

1,2.2. Présentation des résultats

Les spectres présentés ci-dessous ont une limite de résolution variant entre $0,05$ et $0,07 \text{ cm}^{-1}$. La précision d'étalonnage pour les raies intenses et isolées est environ $0,004 \text{ cm}^{-1}$, mais décroît naturellement dans le cas de raies faibles ou très proches les unes des autres, en raison de l'incertitude sur la position du centre des raies.

Le premier spectre montre l'ensemble de la branche Q, entre 1292 et 1307 cm^{-1} (fig. II.10).

Les spectres suivants représentent l'ensemble de la bande (fig. II.11).

Methane Band ν_4 - Q Branch

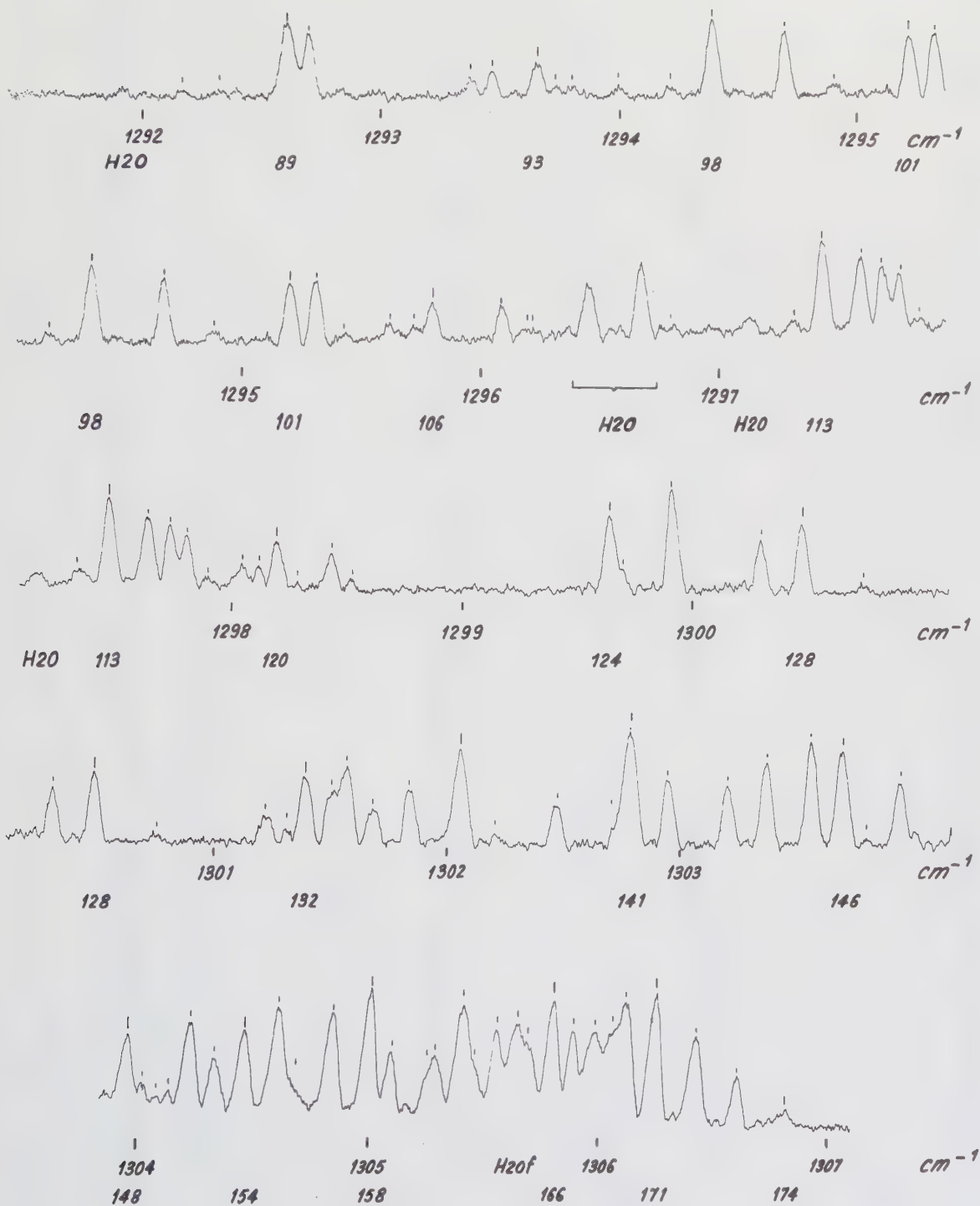


Fig. II, 10

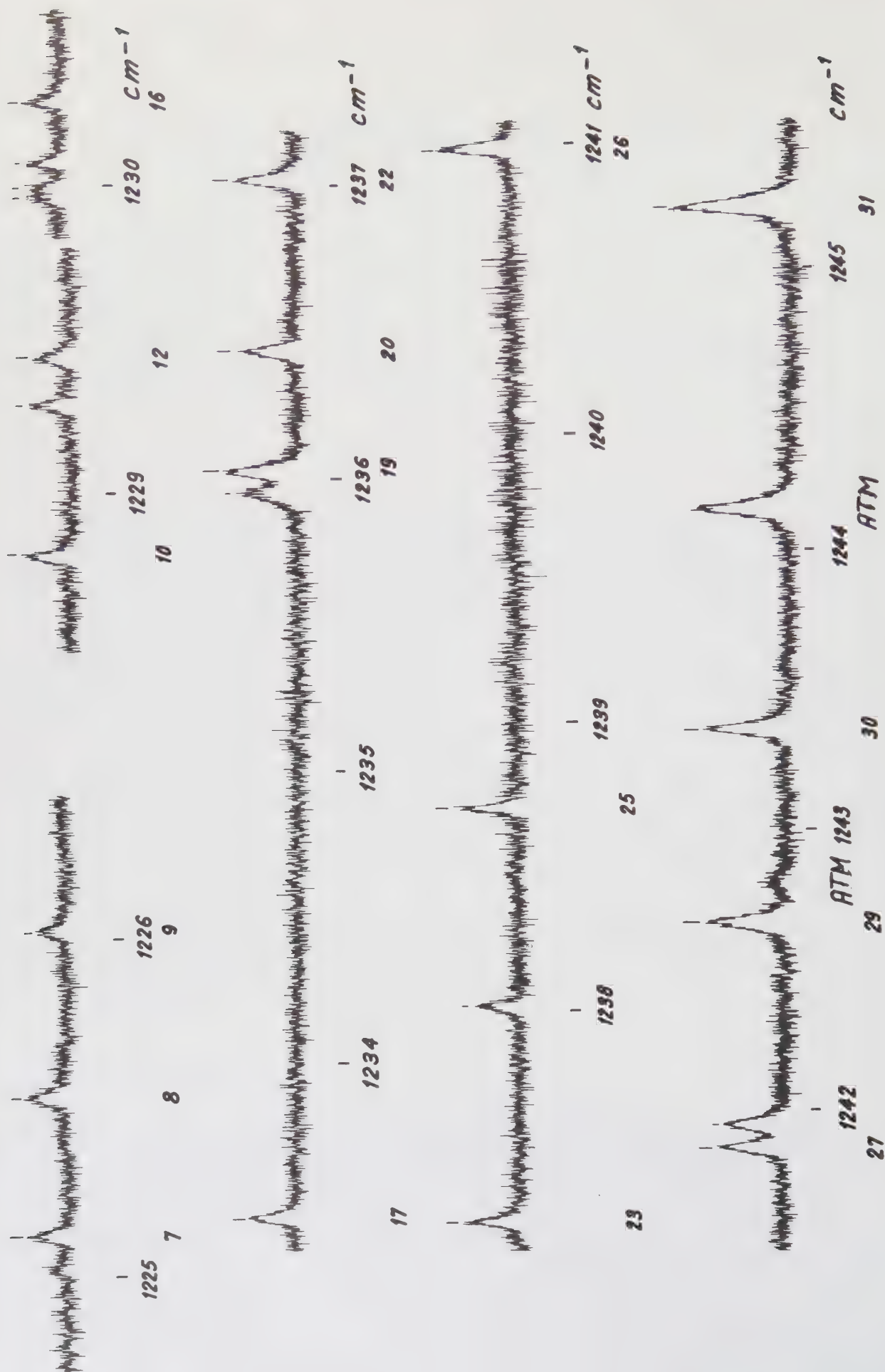


Fig. 11, 11a

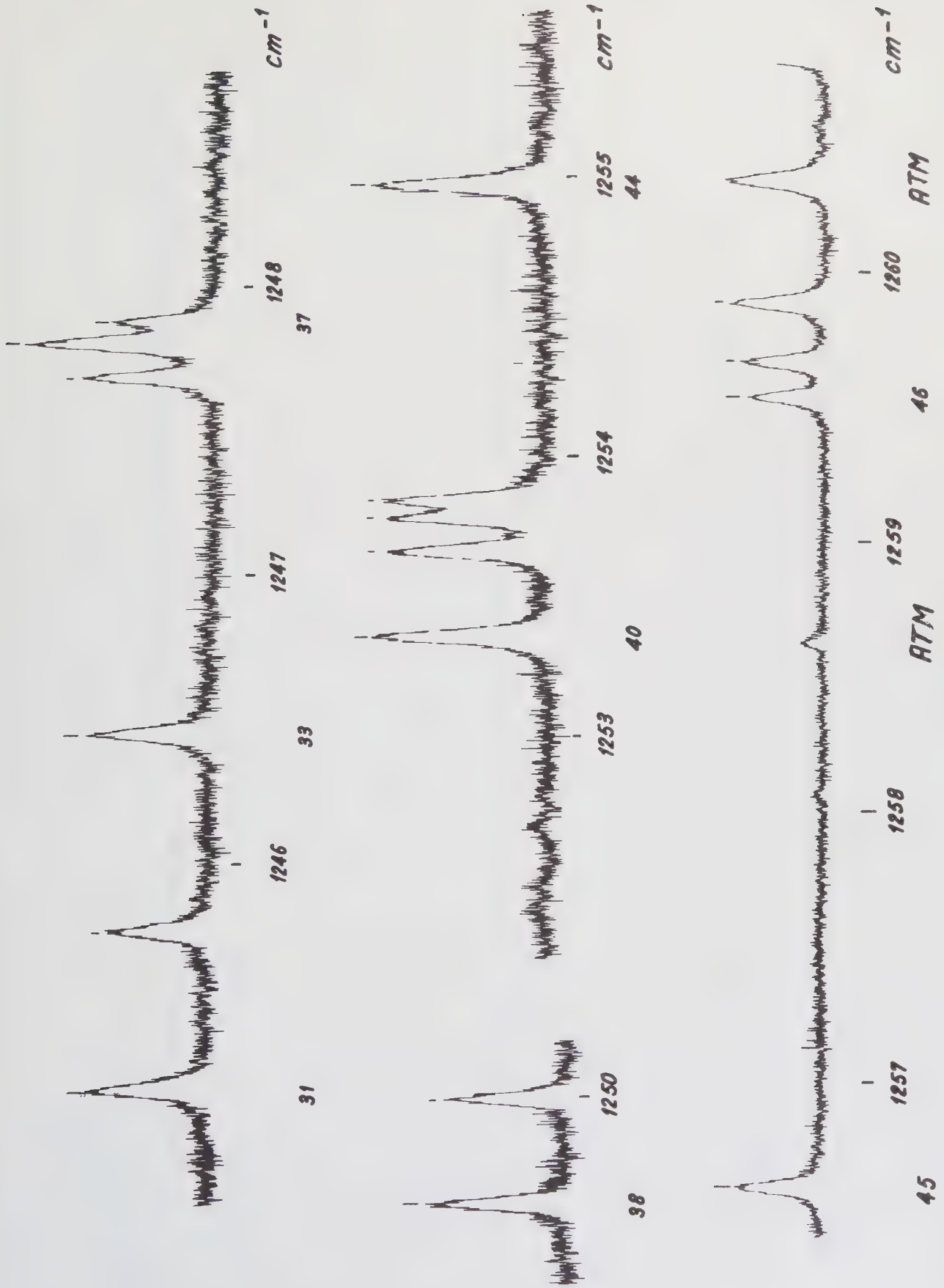


Fig. II, 11b

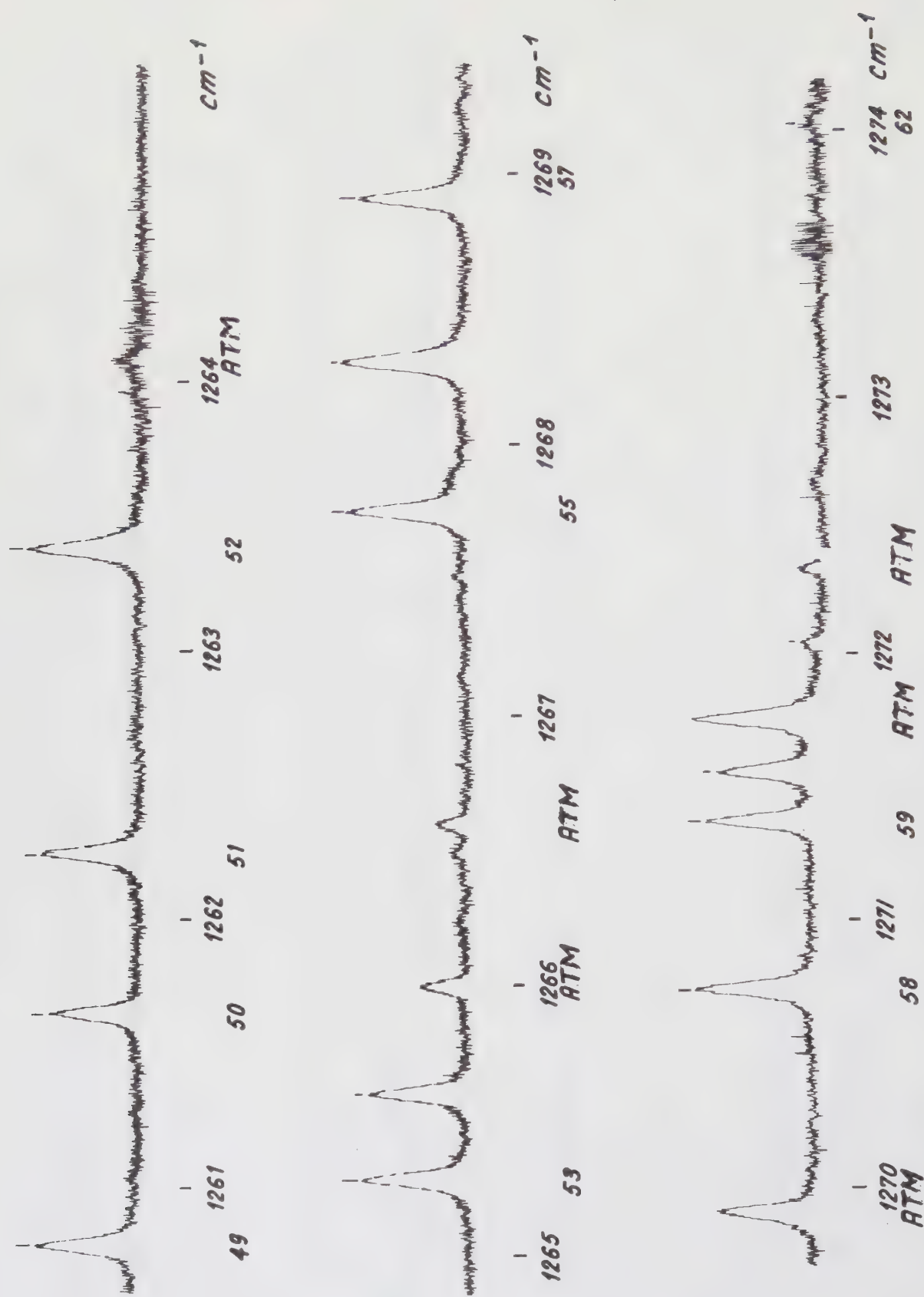
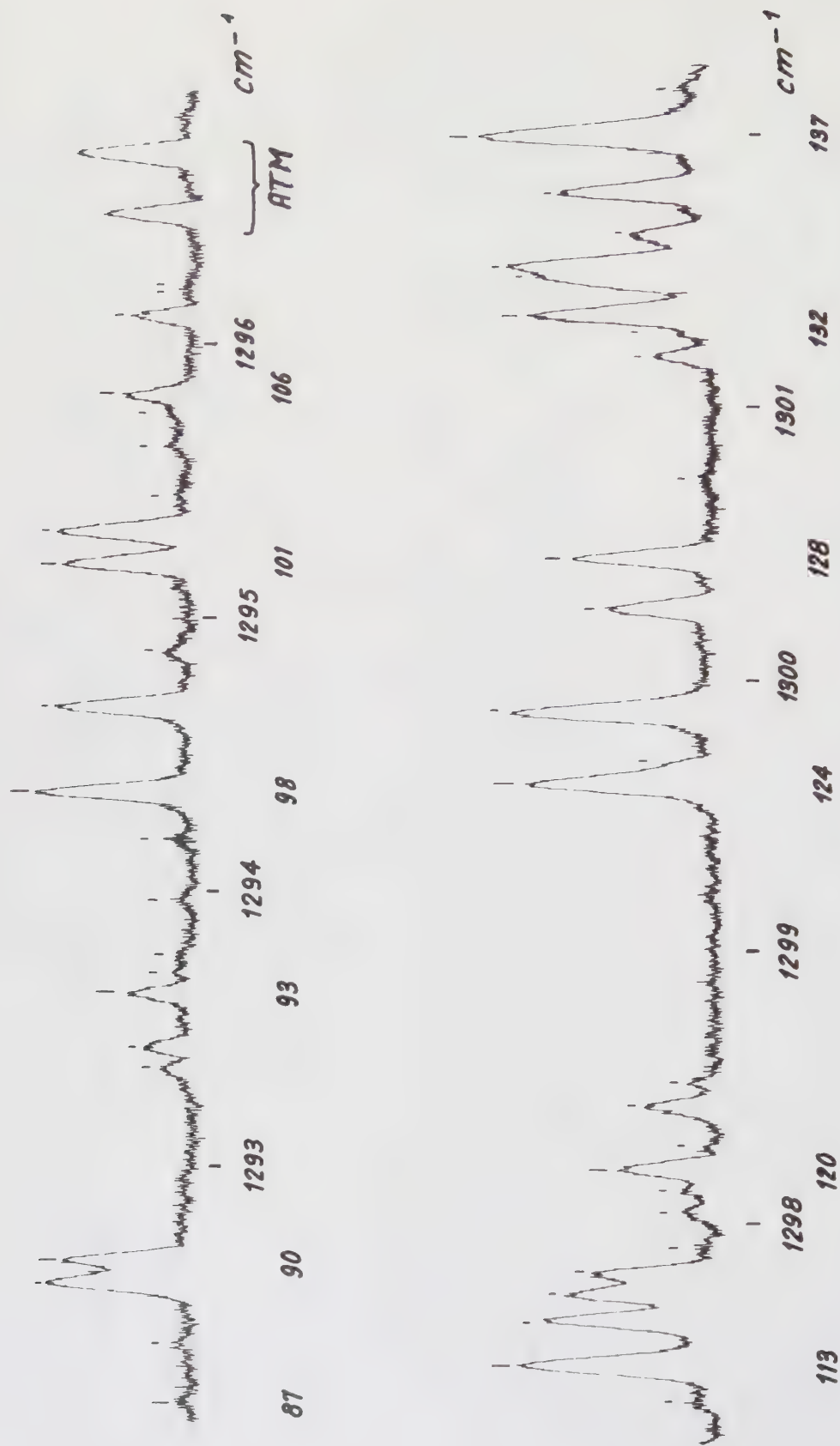
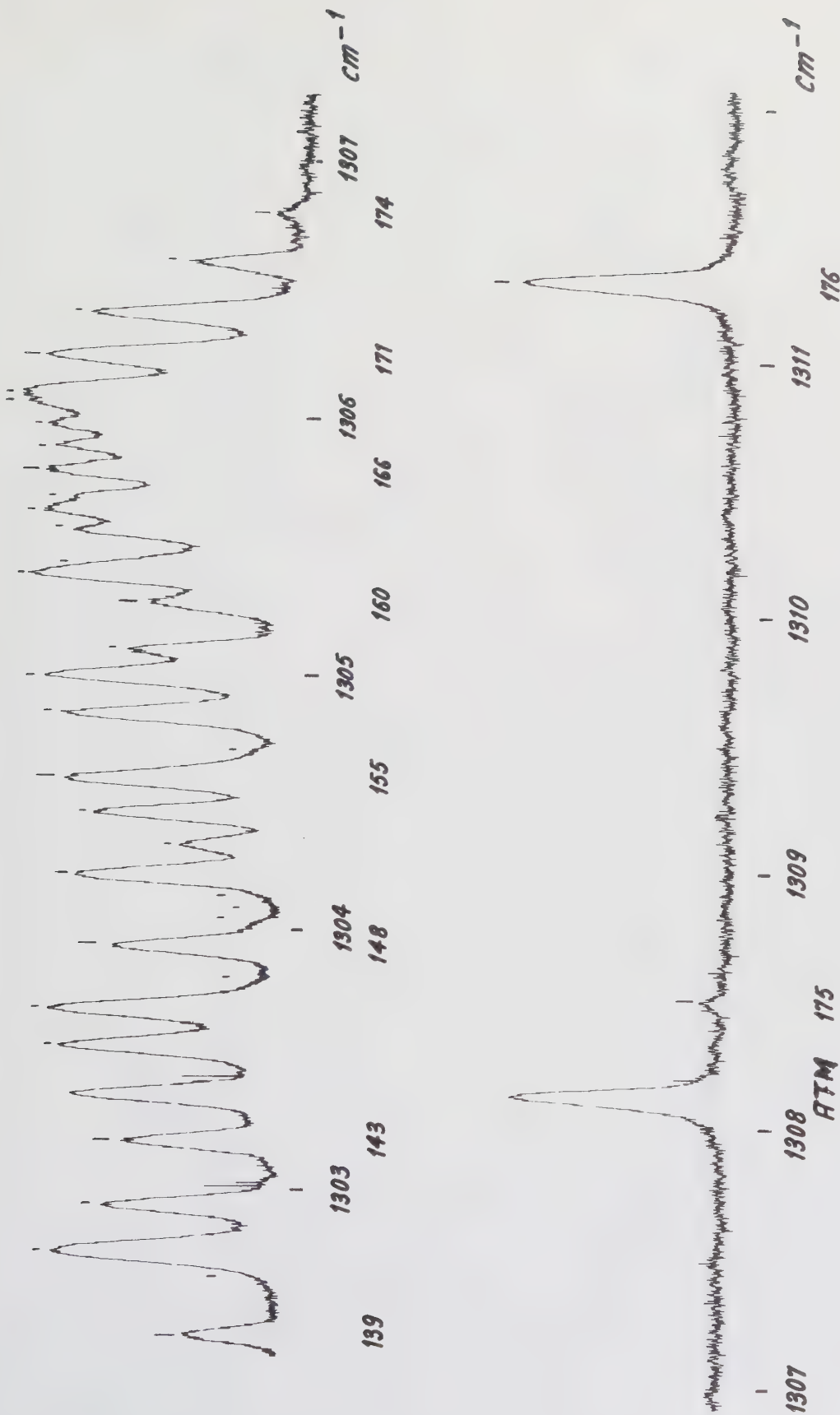


Fig. II, 11c



see also first spectrum

Fig. II, 11e



see also first spectrum

Fig. II, 11f

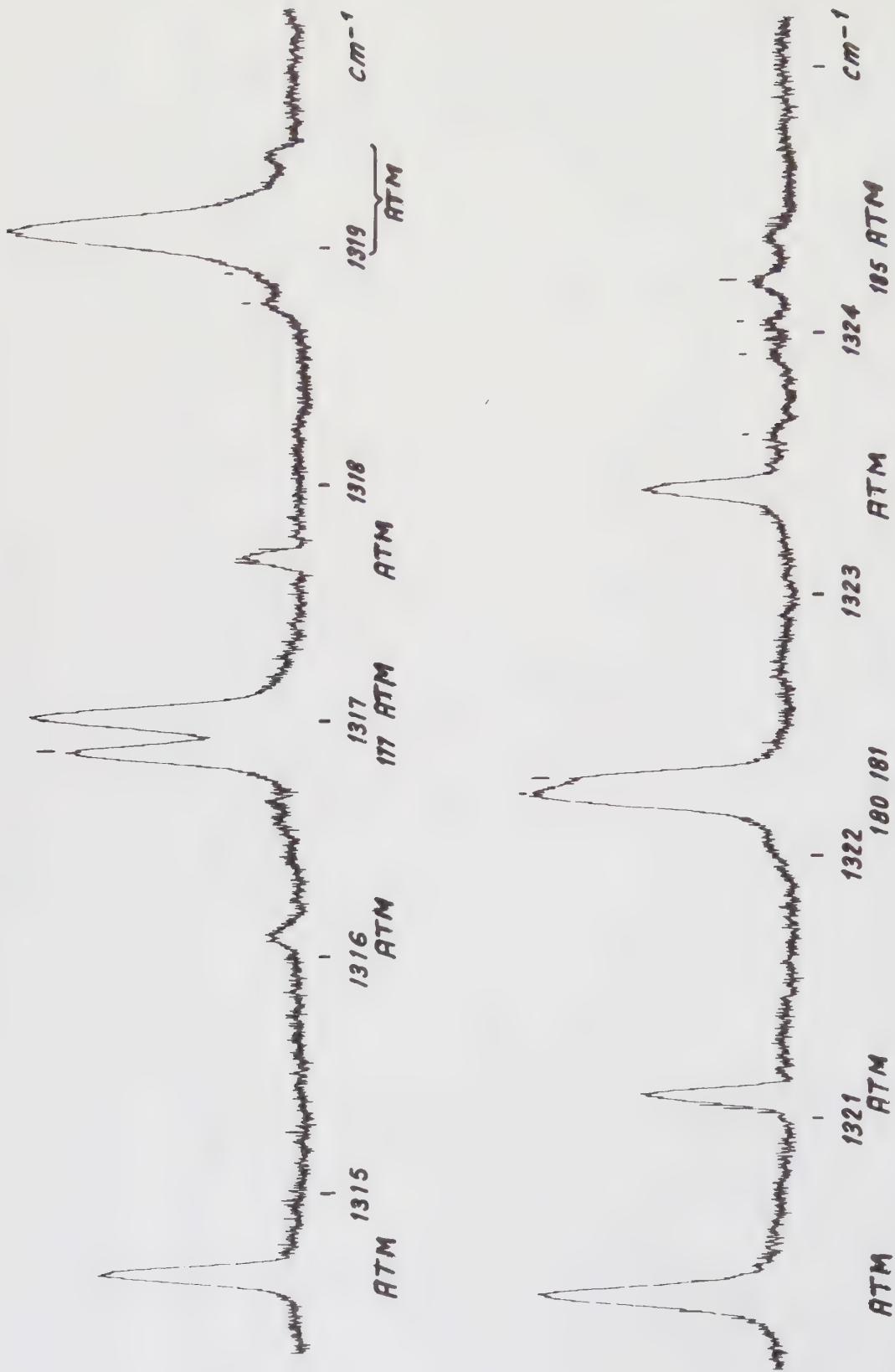


Fig. II, 11g

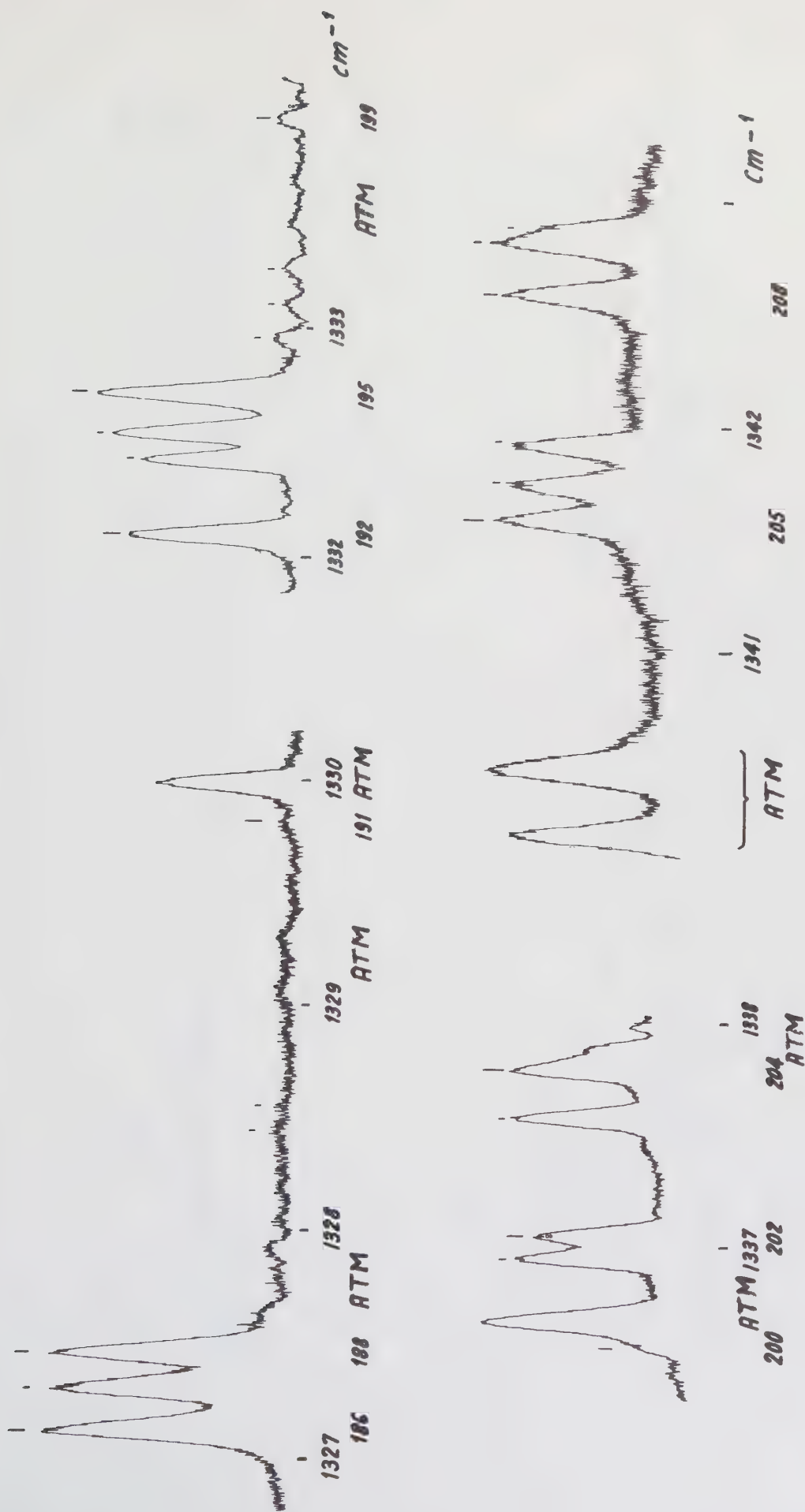


Fig. II, 11h

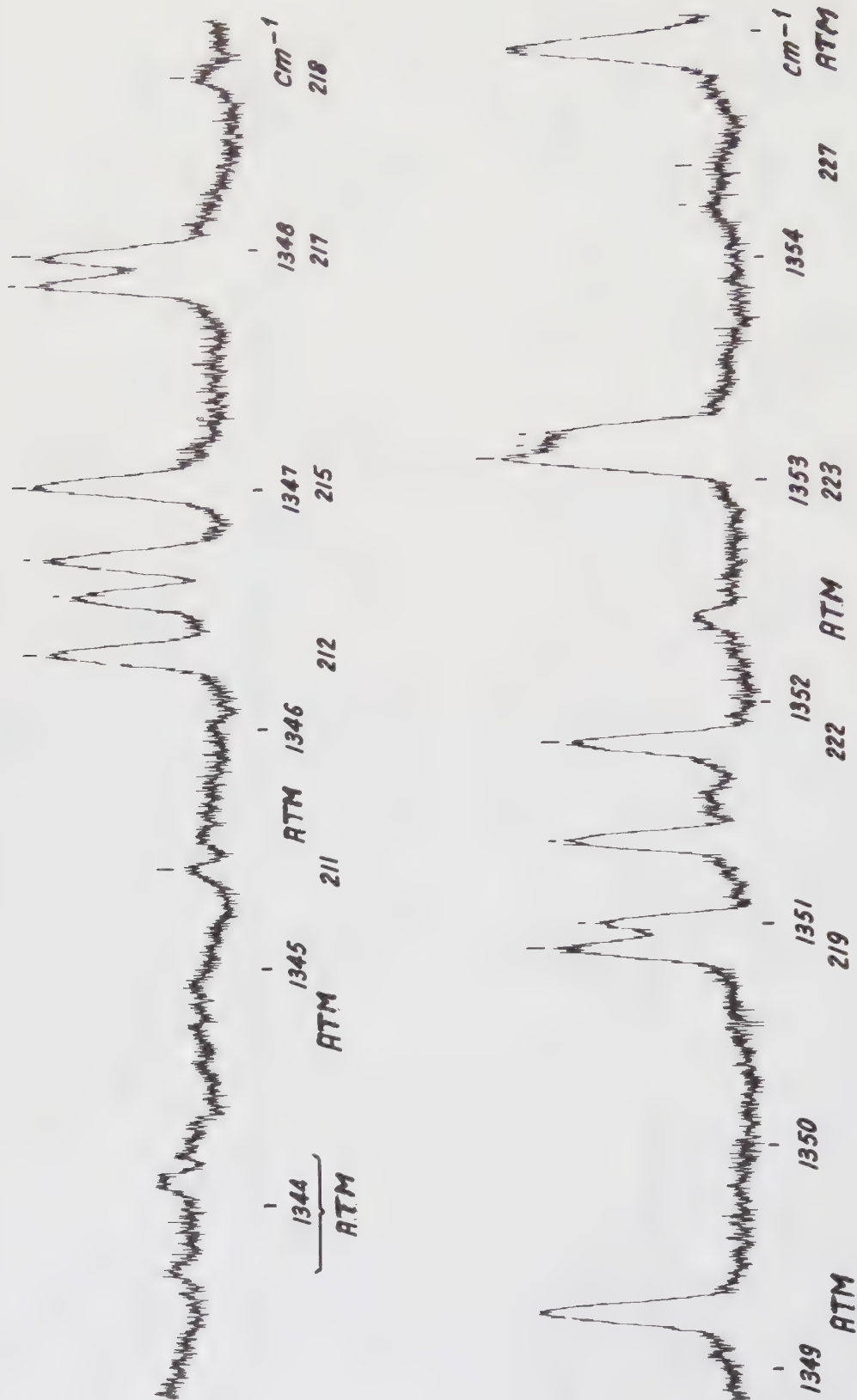


Fig. II, III

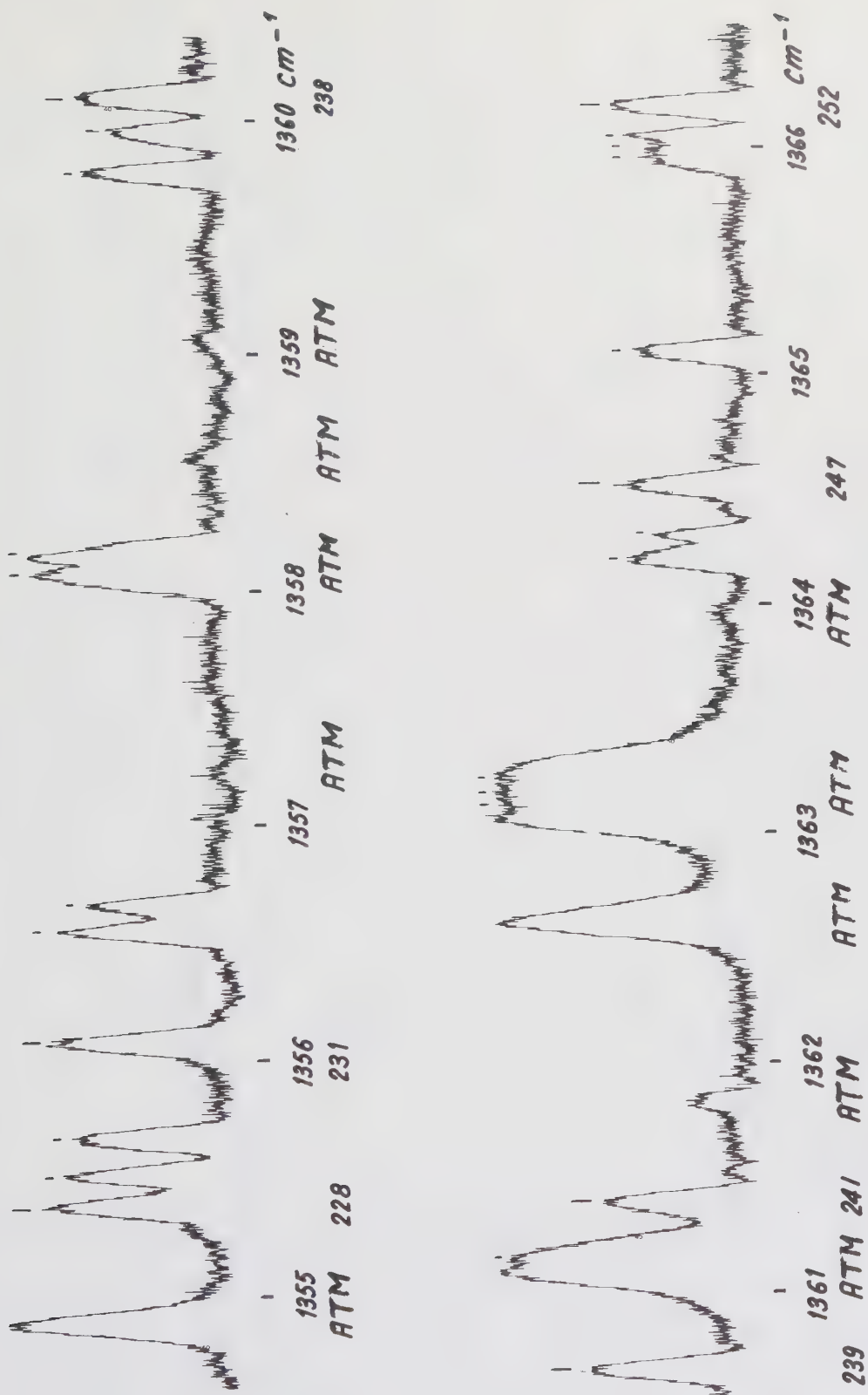


Fig. II, 11j

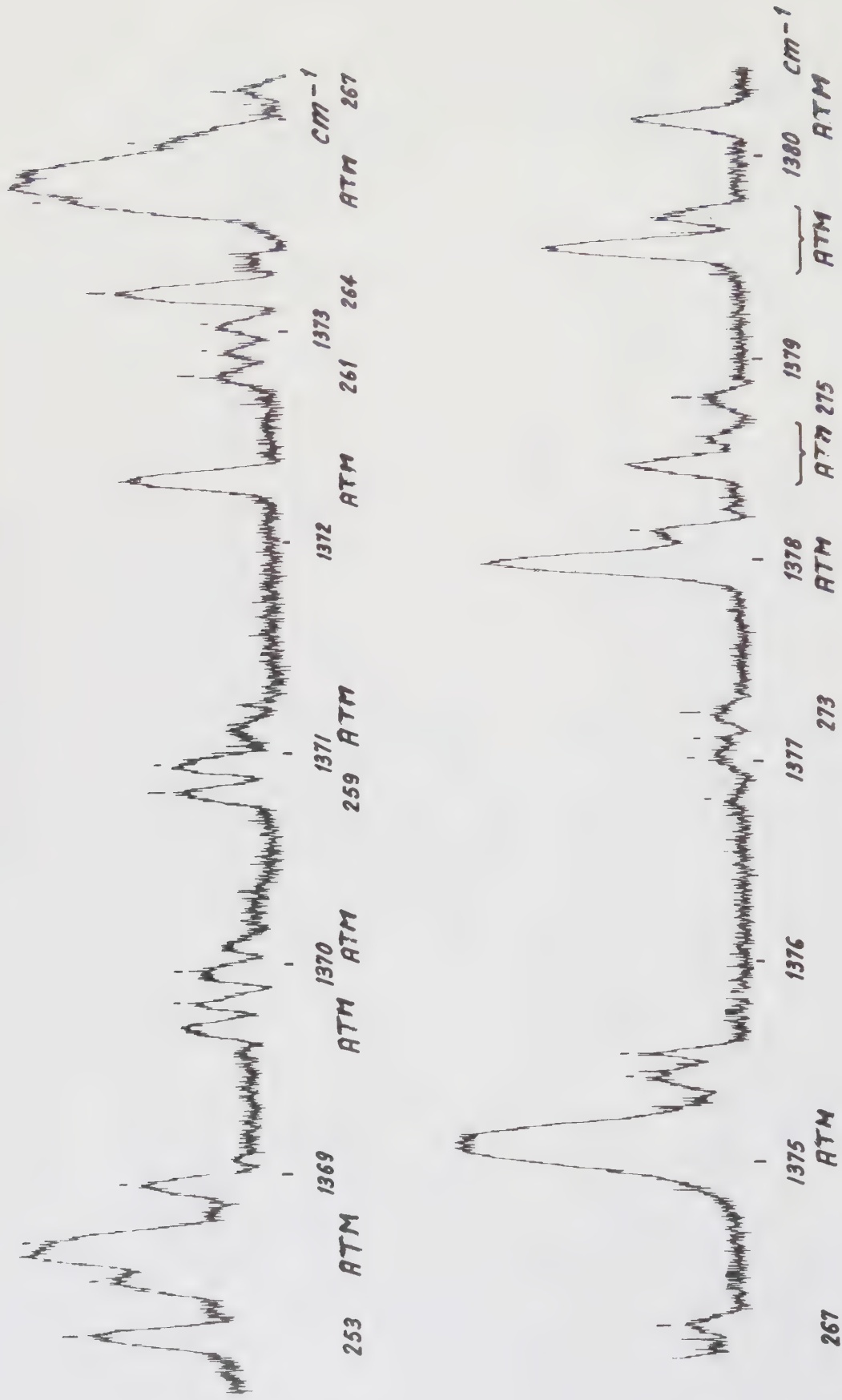


Fig. II, 11k

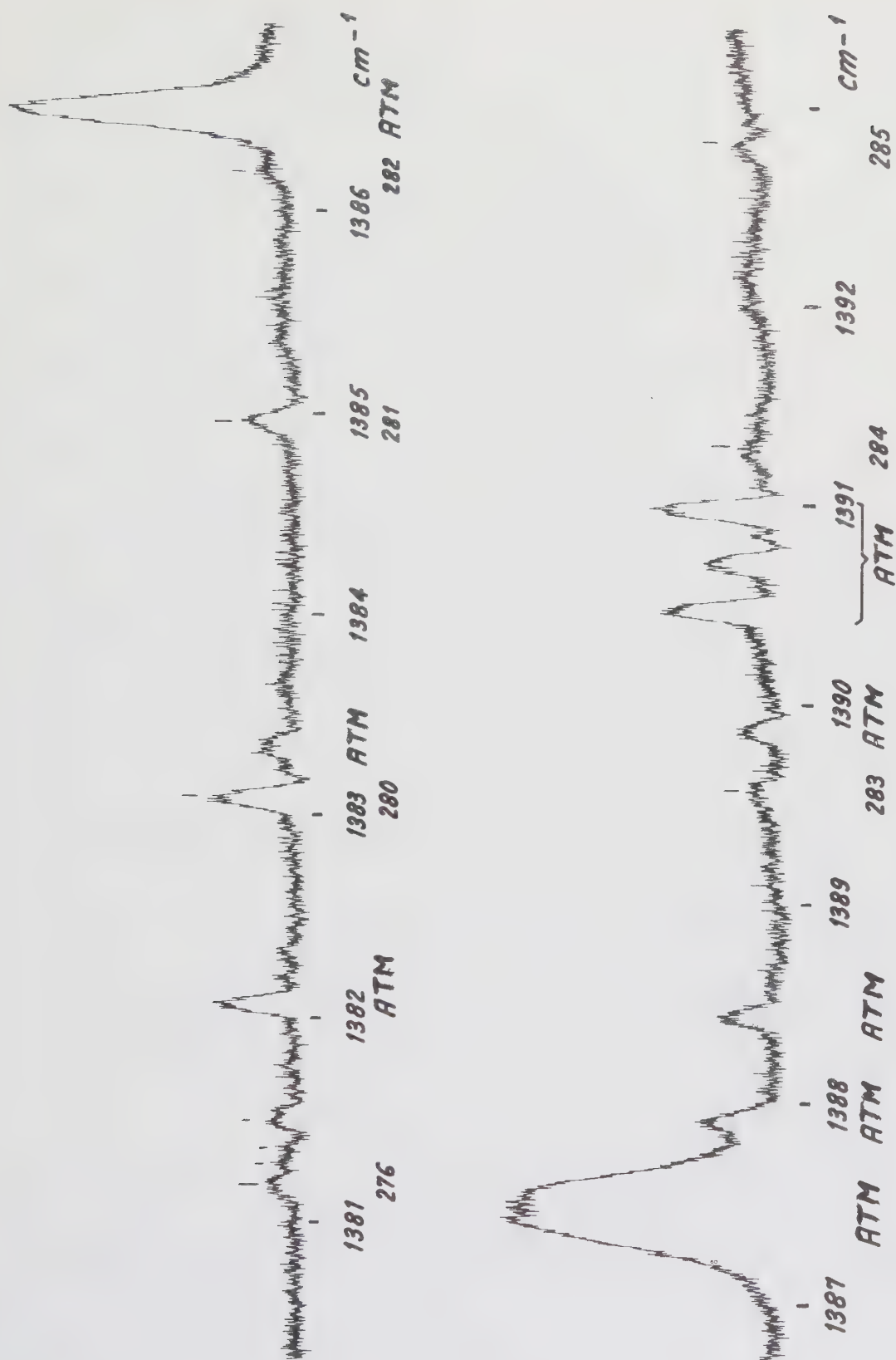


Fig. II, 112

Suit la liste des nombres d'ondes. Les raies sont numérotées de 1 à 285. L'attribution des raies est celle déterminée par J. MORET-BAILLY [31-32]. Les nombres d'ondes sont mesurés en cm^{-1} (fig. II.12).

Afin de rendre compte de la précision d'étalonnage, un "indice de qualité" a été affecté à chaque raie, selon le barème suivant :

- .l'indice "a" correspond à une précision de $\pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$
- .l'indice "b" à une précision de $0,005$ à $0,010 \text{ cm}^{-1}$
- .l'indice "c" à une précision de $0,010$ à $0,015 \text{ cm}^{-1}$
- .l'indice "d" à une précision de $0,015$ à $0,02 \text{ cm}^{-1}$
- .l'indice "O" enfin, s'applique aux raies complètement masquées par d'autres ; dans ce cas, seule la position médiane du groupe de raies est donnée, et la précision n'est plus que $0,05$ ou même $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Les raies faibles et très faibles sont respectivement indiquées par les symboles "w" et "vw".

Sur le spectre, les raies d'absorption résiduelles sont repérées par le symbole ATM.

II - SPECTRE D'ABSORPTION DE LA BANDE FONDAMENTALE ν_2 DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE (Branche Q)

Equipé d'un détecteur germanium-cuivre refroidi à 4°K (voir p. 17), le spectromètre à grilles a permis d'obtenir quelques nouveaux spectres de la bande ν_2 du CO_2 .

II.1. Intérêt de l'étude du spectre infrarouge du CO_2 vers 15μ

L'anhydride carbonique, constituant mineur de l'atmosphère présente une bande infrarouge très intense vers 15μ (667 cm^{-1}). Cette longueur d'onde correspond précisément au maximum d'émission des corps vers 300°K .

Du point de vue technologique, le domaine $14-16 \mu$ est relativement aisé à explorer ; ce domaine est en particulier accessible aux optiques en sel gemme.

D'autre part le gaz carbonique est réparti d'une façon très homogène dans l'atmosphère : sa teneur ne dépend pratiquement ni de la latitude, ni des conditions météorologiques.

Aussi l'étude spectrale de l'atmosphère par l'intermédiaire de cette bande présente beaucoup d'avantages.

Les expériences TACITE^(*) ont en particulier utilisé cette bande spectrale pour étudier la transition entre la Terre et l'Espace.

En Météorologie, l'étude des profils verticaux de température se fait par l'intermédiaire du gaz carbonique atmosphérique.

Enfin, l'étude des gradients locaux de température de l'atmosphère, rattachée à l'étude des turbulences en air clair, problème très important en matière de sécurité aérienne, pourrait utiliser le domaine spectral $14-16 \mu$.

(*) TACITE : Tentative d'Analyse du Contraste Infrarouge entre la Terre et l'Espace.

N°	Identifi- cation	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
1	P12A'1		
2	P12F''1		
3	P12F''2		
4	P12A2		
5			
6			
7		1225.077	b
8	P12F'2	1225.531	b
9	P12E'	1226.078	b w
10	P11F''1	1228.800	b
11	P11E'	1229.300	b
12	P12F'1	1229.462	b
13		1229.984	d
14		1229.998	d
15	P12F2	1230.089	
16	P11F''2	1230.289	b
17	P11F'1	1233.453	b
18	P12F1	1235.942	c
19	P12A1	1236.012	b
20	P11E	1236.423	b
21	P12E		
22	P11A2	1237.016	b
23	P10F2	1237.268	b
24	P10E	1238.014	b
25	P10F1	1238.711	b
26	P10A1	1240.994	a
27	P11F2	1241.863	b
28	P11F1	1241.945	b
29	P10F'1	1242.658	a
30	P10F'2	1243.354	a
31	P9A2	1245.218	a
32	P9F'2	1245.768	a
33	P9F''1	1246.450	a
34	P10A2	1247.703	a
35	P9A1	1247.827	a
36	P10F''2		
37	P10E'	1247.903	c
38	P9F'1	1249.627	a
39	P9E	1249.997	a
40	P8F2	1253.345	a
41	P9F2	1253.661	a
42	P8E'	1253.788	b
43	P9F1	1253.843	b
44	P8F1	1254.995	a
45	P8F'2	1256.598	a
46	P8F'1	1259.519	a
47	P8E'	1259.653	a
48	P8A1	1259.876	a
49	P7F'1	1260.806	a
50	P7E	1261.641	a
51	P7F'2	1262.206	a
52	P7A2	1263.286	a
53	P7F2	1265.276	a
54	P7F1	1265.592	a
55	P6A1	1267.757	a
56	P6F1	1268.315	a
57	P6F2	1268.925	a
58	P6A2	1270.749	a
59	P6F'2	1271.380	a
60	P6E	1271.565	a
61		1272.042	c vw
62		1274.024	c vw
63	P5F'1	1275.053	a
64	P5E	1275.396	a
65		1275.790	c vw
66		1275.957	b w
67	P5F2	1276.850	a
68	P5F1	1277.488	a

Fig. II, 12 a

Nombres d'onde de la bande ν_4 du méthane - 1225-1277 cm⁻¹

N°	Identifi- cation	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
69		1279.672	a
70		1280.703	c vw
71		1281.094	c vw
72	P4F2	1281.604	a
73	P4E	1282.618	a
74	P4F1	1282.976	a
75		1283.209	a
76	P4A1	1283.454	a
77		1286.557	a
78		1287.634	c w
79		1287.704	c w
80	P3A2	1287.815	a
81	P3F2	1288.449	a
82	P3F1	1288.933	b
83		1289.682	a
84		1289.834	c vw
85		1290.620	c w
86		1290.718	c
87		1292.146	c vw
88		1292.285	c vw
89		1292.583	a
90		1292.670	b
91		1293.356	c vw
92		1293.445	b w
93		1293.637	b
94		1293.724	d vw
95		1293.777	d vw
96		1293.976	c vw
97		1294.192	c vw
98	P2F2	1294.375	a
99	P2E	1294.681	a
100		1294.886	c vw
101		1295.209	a
102		1295.320	a
103		1295.443	d vw
104		1295.646	d vw
105		1295.741	d vw
106		1295.817	b
107		1296.114	b
108		1296.182	d vw
109		1296.238	d vw
110		1296.834	d vw
111		1296.983	d vw
112		1297.355	c vw

N°	Identifi- cation	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
113		1297.489	a
114		1297.649	a
115		1297.742	b
116		1297.811	b
117		1297.897	d vw
118		1298.043	c vw
119		1298.115	c vw
120		1298.197	b
121		1298.239	d vw
122		1298.432	b
123		1298.499	c vw
124		1299.638	a
125		1299.678	d vw
126		1299.903	a
127	P1F1	1300.282	a
128		1300.467	a
129		1300.748	d vw
130		1301.208	b
131		1301.290	c w
132		1301.371	a
133		1301.500	d
134		1301.550	c
135		1301.662	b
136		1301.825	a
137		1302.040	a
138		1302.209	c vw
139		1302.451	a
140		1302.711	d w
141		1302.774	a
142		1302.945	a
143		1303.198	a
144		1303.373	a
145		1303.567	a
146		1303.709	a
147		1303.804	c vw
148		1303.951	a
149		1304.023	c w
150		1304.083	c vw
151		1304.135	c vw
152		1304.223	a
153		1304.332	b
154		1304.463	a
155		1304.602	a
156		1304.663	d w
157		1304.847	a
158		1305.002	a
159		1305.092	b
160		1305.258	d
160		1305.286	b
161		1305.413	a
162		1305.454	d
163		1305.563	b

Fig. II, 12b

Nombres d'onde de la bande ν_4 du méthane - 1278-1305 cm⁻¹

N°	Identifi- cation	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
164		1305.635	b
165		1305.688	d
166		1305.809	a
167		1305.905	b
168		1305.989	b
169		1306.021	d
170		1306.106	d
171		1306.254	b
172		1306.428	b
173		1306.627	a
174		1306.832	b
175		1308.534	c w
176	R0A1	1311.420	a
177	R1F1	1316.819	a
178		1318.637	c w
179		1318.825	d w
180	R2F2	1322.109	c
181	R2E	1322.162	d
182		1323.562	c vw
183		1323.892	c vw
184		1324.017	c vw
185		1324.176	b w
186	R3F2	1327.063	a
187	R3A2	1327.244	a
188	R3F1	1327.396	a
189		1328.513	c vw
190		1328.605	c vw
191		1329.781	c vw
192	R4F2	1332.080	a
193	R4E	1332.422	a
194	R4F1	1332.539	a
195	R4A1	1332.711	a
196		1332.953	c vw
197		1333.104	c vw
198		1333.275	c vw
199		1333.933	c vw
200		1336.579	d w
201	R5F' 1	1336.949	a
202	R5E	1337.048	a
203	R5F1	1337.588	a
204	R5F1	1337.819	a

N°	Identifi- cation	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
205	R6A1	1341.521	a
206	R6F1	1341.777	a
207	R6F2	1341.951	a
208	R6A2	1342.647	a
209	R6F' 2	1342.873	a
210	R6E	1342.939	d
211		1345.382	b w
212	R7F' 1	1346.328	a
213	R7E	1346.573	a
214	R7F' 2	1346.735	a
215	R7A2	1347.052	a
216	R7F2	1347.918	a
217	R7F1	1348.034	a
218		1348.801	b w
219	R8F2	1350.912	a
220	R8E	1351.022	b
221	R8F1	1351.383	a
222	R8F' 2	1351.807	a
223	R8F' 1	1353.048	b
224	R8E'	1353.09	0
225	R8A1	1353.157	d
226		1354.148	c vw
227		1354.311	d vw
228	R9A2	1355.341	a
229	R9F' 2	1355.468	a
230	R9F'' 1	1355.633	a
231	R9A1	1356.049	a
232	R9E	1356.484	a
233	R9F' 1	1356.597	a
234	R9F2	1358.06	0
235	R9F1	1358.134	a
236	R10F2	1359.817	a
237	R10E	1359.996	a
238	R10F1	1360.148	a
239	R10A1	1360.614	a
240	R10F' 1	1361.113	d
241	R10F' 2	1361.352	a
242	R10A2	1363.05	0
243	R10F'' 2	1363.2	0
244	R10E'	1363.30	0

Fig. II, 12c

Nombres d'onde de la bande ν_4 du méthane - 1305-1363 cm⁻¹

N°	Identifi- cation	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
245	R11E'	1364.201	a
246	R11F''1	1364.305	b
247	R11F''2	1364.531	a
248	R11F'1	1365.120	a
249	R11E	1365.928	d
250	R11F'2	1365.984	O
251	R11 A2	1366.041	c
252		1366.185	a
253	R11F2	1368.191	a
254	R11F1	1368.481	c
255		1368.673	d
256		1368.940	a
257		1369.546	b
258		1369.668	b
259		1370.712	a
260		1370.849	a
261		1372.769	b
262		1372.889	b
263		1373.024	b
264		1373.189	a

N°	Wave Number (cm ⁻¹)	Quality
265	1373.660	d
266	1373.923	d
267	1374.185	b
268	1375.420	b
269	1375.540	b
270	1376.806	c VW
271	1377.041	c W
272	1377.087	c VW
273	1377.244	b W
274	1378.151	b
275	1378.820	b W
276	1381.180	c W
277	1381.277	c VW
278	1381.368	c VW
279	1381.479	c W
280	1383.064	b
281	1384.932	b b
282	1386.189	c VW
283	1389.581	c VW
284	1391.306	c W
285	1392.841	c W

Fig. II,12d

Nombres d'onde de la bande ν_4 du méthane - 1364-1392 cm⁻¹

II,2, Rappels – La molécule du gaz carbonique $C^{12}O_2^{16}$ [24]

La molécule $C^{12}O_2^{16}$ est linéaire et symétrique, l'atome de carbone occupant le centre de la molécule (fig. II.13).



Fig. II,13 - Molécule du gaz carbonique

Une telle molécule possède 3 modes de vibration fondamentaux (fig. II.14) :

- un mode totalement symétrique longitudinal non dégénéré associé au nombre quantique v_1 ;
- un mode antisymétrique longitudinal non dégénéré associé au nombre quantique v_3 ;
- un mode transversal deux fois dégénéré, associé aux nombres quantiques v_2 et l_2 .

Les nombres quantiques v_i prennent les valeurs entières 0, 1, 2, ... ; le nombre quantique l_2 peut prendre des valeurs telles que :

$$|l_2| = v_2, v_2 - 2, \dots, 1 \text{ ou } 0$$

La bande fondamentale v_2 est la transition entre le niveau vibrationnel de base

$$v_1 = v_2 = v_3 = l_2 = 0 \quad (\text{non dégénéré})$$

et le niveau vibrationnel déterminé par :

$$v_1 = v_3 = 0 ; v_2 = l_2 = 1 \quad (\text{deux fois dégénéré})$$

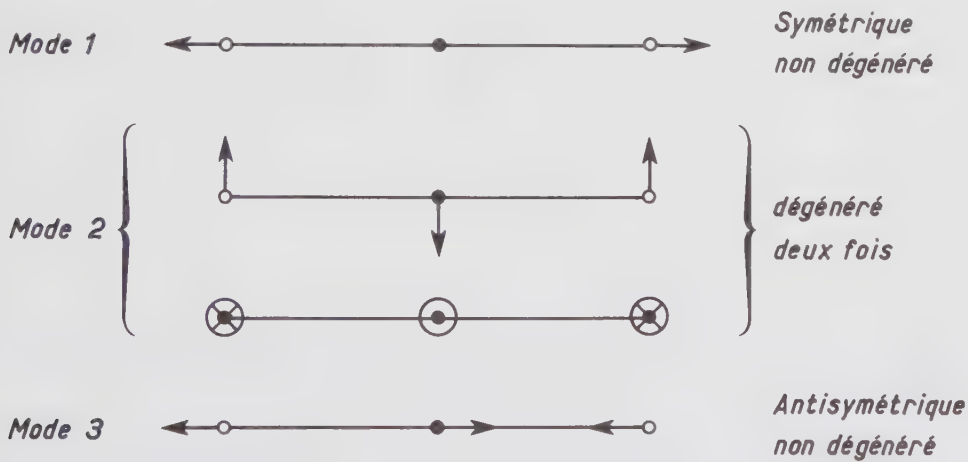


Fig. II,14 - Vibrations fondamentales de la molécule CO_2

Cette transition vibrationnelle a pour nombre d'onde environ 667 cm^{-1} .

Dans un état quelconque, le terme spectral vibrationnel peut s'écrire :

$$g(v_1, v_2^{l_2}, v_3) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \sum_{i \geq k} x_{ik} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_k + \frac{g_k}{2} \right) + g_{22} l_2^2 +$$

avec

$$i = 1, 2, 3$$

$$g_1 = g_3 = 1 \quad g_2 = 2$$

$$l_2 = v_2, v_2 - 2, v_2 - 4, \dots 1000$$

Le nombre d'ondes associé à la transition vibrationnelle ν_{2v} est donc :

$$\nu_{2v} = G(0, 1', 0) - G(0, 0^0, 0) = \omega_2 + 3x_{22} + \frac{x_{21} + x_{32}}{2} + g_{22} l_2^2 + \dots$$

Le terme spectral rotationnel est celui correspondant à un rotateur linéaire, corrigé par un terme de distorsion centrifuge :

$$T_2 = B^v [J(J+1) - l_2^2] - D^v [J(J+1) - l_2^2]^2 + \dots$$

Les valeurs de la constante d'inertie B^v et de la constante de non rigidité D^v dépendent légèrement de l'état vibratoire de la molécule.

Le terme en $B^v l_2^2$ est pris en compte dans l'expression ν_{2v} (terme $g_{22} l_2^2$).

Les règles de sélection en J sont $\Delta J = 0 \pm 1$ mais en raison de la symétrie des niveaux de rotation et de la distribution des spins nucléaires de la molécule $C^{12}O^{16}_2$, seules existent les niveaux correspondant à J pair, J désignant le nombre quantique de rotation associé au niveau de base. Dans le spectre n'apparaîtront donc que les raies correspondant à J = 0, 2, 4, 6

La bande ν_2 du gaz carbonique est formée de 3 branches P, Q et R s'étalant autour de 667 cm^{-1} .

La branche Q très intense, est très difficile à résoudre, puisqu'elle comporte 30 raies dans un intervalle de 4 cm^{-1} , les 14 premières raies étant contenues dans un intervalle de l'ordre de 1 cm^{-1} . En outre, la tête de la branche Q est probablement brouillée par la présence de la branche Q des bandes chaudes $2\nu_2 - \nu_2$ ($\nu_2 = 1 \longleftrightarrow \nu_2 = 2$)

II,3. Présentation des résultats obtenus

L'étude de la bande spectrale ν_2 du CO₂ a donné lieu à de très nombreux travaux. La plupart se réfèrent à des spectres d'absorption à basse ou moyenne résolution, faute des moyens matériels de résoudre la structure fine de la branche Q.

A haute résolution, le premier travail fut celui de MARTIN et BARKER [28]. Mais la branche Q de la bande ν_2 ne sera résolue qu'en 1965 par GORDON et McCUBBIN Jr. [22]. Récemment CHANEY et DRAYSON ont obtenu de très beaux spectres de la même région [8] : la résolution est un peu inférieure à celle qu'obtenaient RAO et McCUBBIN, mais le rapport signal/bruit est très supérieur.

Les spectres obtenus à l'O.N.E.R.A. présentent des caractéristiques voisines de celles obtenues par CHANEY et DRAYSON. Les conditions de travail étaient les suivantes :

- Source infrarouge : Global 30 V. 15 A.
- Réseau : 73,25 traits/mm dans le premier ordre.
- 2 grilles à réseaux d'hyperboles de pas 0,3 mm. (Support : NaCl)
- Récepteur : détecteur au germanium dopé au cuivre refroidi par hélium liquide.

La résolution atteinte est de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^{-1}$.

La figure II.15 représente un enregistrement de la branche Q de la bande fondamentale ν_2 du CO_2 .

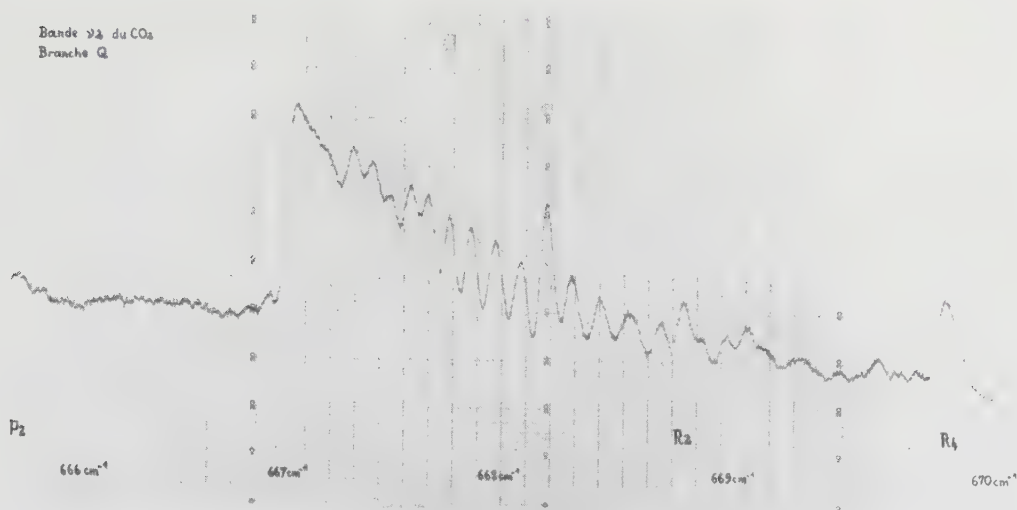


Fig. II,15 - Branche Q de la bande ν_2 du CO_2



Troisième Partie

LE TRAITEMENT DES INFORMATIONS

Les informations enregistrées par le spectromètre sont de deux types :

- d'une part une information "x" relative à la position du réseau ; cette information est fournie par l'intermédiaire de l'interféromètre monté sur le réseau (voir Ière partie, II) ;
- d'autre part une information "y" relative au signal détecté par la cellule.

Ainsi, chaque point du spectre est repéré par deux grandeurs, x et y, appelées respectivement abscisse et ordonnée.

Idéalement, la méthode de traitement de ces informations devrait répondre aux deux intérêts suivants :

- objectivité de la méthode employée
- utilisation de toute l'information enregistrée.

Pratiquement, il est bien certain qu'aucune méthode ne peut répondre parfaitement à ces deux conditions. Néanmoins, en utilisant des techniques d'enregistrement appropriées, et en faisant appel à des méthodes de calcul particulières, il est possible d'améliorer le traitement des données, et par suite la qualité des résultats finalement obtenus.

I - TRAITEMENT DES DONNÉES EMMAGASINÉES PAR ENREGISTREMENT ANALOGIQUE

C'est le cas exposé dans la première partie ; un enregistreur à deux voies détecte simultanément les informations relatives à l'abscisse et à l'ordonnée de chaque point.

Le signal "abscisse" est une pseudo-sinusoïde fournie par l'interféromètre monté sur le réseau.

Le signal "ordonnée" est constitué par le spectre proprement dit, détecté par le récepteur infrarouge.

Le dépouillement consiste à déterminer la position de chaque raie spectrale, et à la faire correspondre à un point de la pseudo-sinusoïde.

Il faut adopter un critère pour le pointage des raies : conventionnellement, la position de la raie est prise comme l'intersection du sommet de la raie avec la droite joignant les milieux des segments parallèles au déroulement du papier (voir fig. III.1).

Ce critère est assez objectif pour des raies spectrales isolées enregistrées avec un bon rapport signal/bruit. Mais lorsque le signal devient faible, lorsque l'espacement entre les raies spectrales est inférieur à la largeur de la fonction d'appareil, c'est le jugement de l'observateur qui devient le véritable critère, la méthode précédente devenant extrêmement imprécise, impropre à tirer pleinement parti de l'information contenue dans le spectre.

Une fois les positions des raies spectrales déterminées, on leur fait correspondre un point de la pseudo-sinusoïde décrivant la rotation du réseau en tenant compte de la distance entre les deux plumes (fig. III.2). La distance entre chaque raie spectrale est chiffrée par le décompte des franges d'interférences. Les données ainsi collectées sont alors perforées sur cartes et exploitées sur un ordinateur pour déterminer les nombres d'onde des raies (fig. III.3).

L'ensemble du processus est assez lourd et imparfait : le rôle de l'opérateur, très important, peut être une source d'erreurs, et de toute façon est fort fastidieux ; d'autre part, cette méthode est impropre à exploiter l'information contenue dans le spectre avec une objectivité totale.

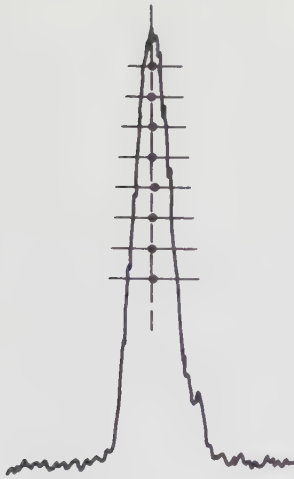


Fig. III,1 - Détermination de la position position d'une raie

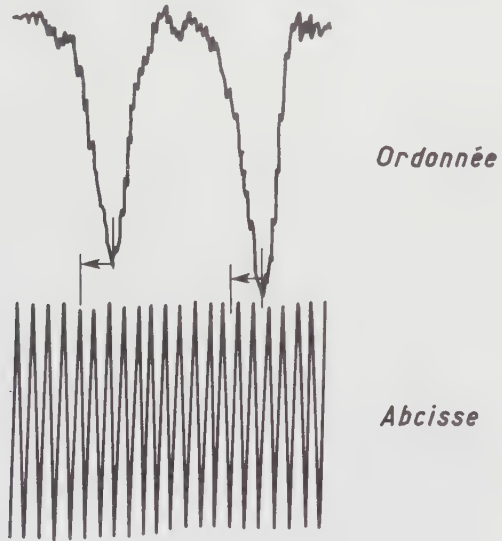


Fig. III,2 - Interpolation au moyen de la sinusoïde de référence

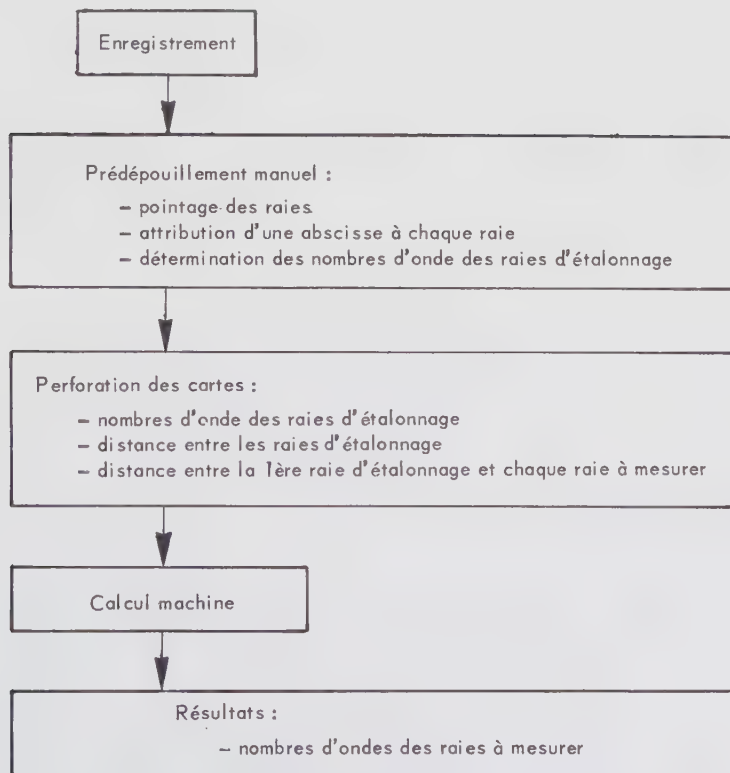


Fig. III,3 - Schéma du dépouillement des spectres enregistrés sur support analogique

II - TRAITEMENT AUTOMATIQUE DES DONNÉES

Une exploitation cohérente de l'appareil va donc s'efforcer d'enregistrer le spectre (abscisse et ordonnée) d'une façon plus directement assimilable par l'ordinateur, en confiant à celui-ci une part plus importante des opérations.

II,1, Numérisation des données fournies par le spectromètre

La première opération consiste à convertir les données fournies sous forme analogique en grandeurs digitales, l'échantillonnage étant piloté par la rotation du réseau.

Le principe adopté est le suivant (fig. III.4) : le réseau de franges fourni par la rotation du réseau est transformé en un train d'impulsions (une impulsion par période de la pseudo-sinusoïde). Chacune de ces impulsions provoque l'enregistrement d'une mesure sur un ruban perforé, mesure comportant l'amplitude du signal infrarouge au moment de la mesure, et le numéro de la mesure. La cadence d'enregistrement est de l'ordre de 1 mesure toutes les vingt secondes avec environ 8 mesures par raie spectrale. Le mouvement du réseau est continu. Toutefois, un mouvement pas à pas avec intégration serait préférable.

Une fois l'enregistrement terminé, le ruban perforé est transcrit sur une bande magnétique directement utilisable pour l'ordinateur.

Ce matériel est actuellement en cours d'essais au laboratoire.

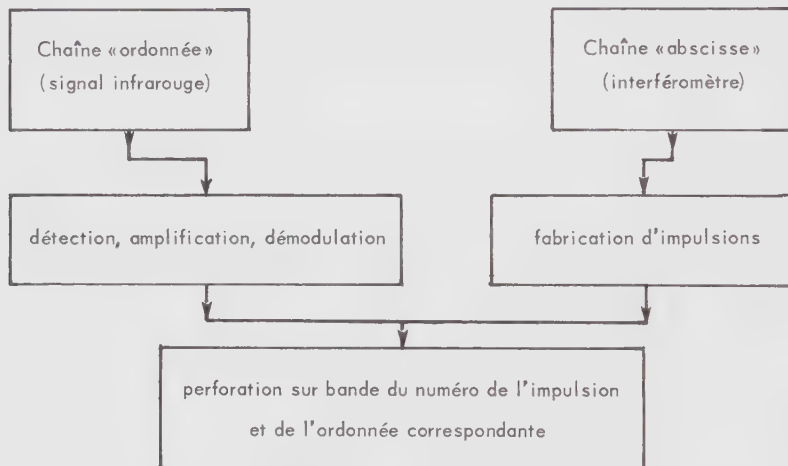


Fig. III,4 - Schéma de la chaîne d'échantillonnage

II,2. Exploitations des données

a) Cas de raies isolées

Un programme de pointage des raies isolées a été réalisé. Ce programme effectue automatiquement le calcul du centre des raies par une méthode de centre de gravité.

Si les ordonnées sont repérées par la fonction $A(I)$, I étant le numéro du point associé, la position du centre de la raie sera donnée par :

$$I_R = \frac{\sum A(I) \times I}{\sum A(I)}$$

La précision à attendre de cette méthode est probablement comparable à celle du traitement précédent, c'est-à-dire une incertitude inférieure au dixième de la fonction d'appareil. Toutefois, aucune mesure expérimentale de cette précision n'a encore été faite.

b) Cas général

Le problème devient plus compliqué lorsque les raies spectrales s'enchevêtrent entre elles, ou lorsque le bruit est trop important devant le signal. L'information présente dans le spectre est alors difficilement accessible et il faut chercher un traitement mathématique approprié.

Un tel traitement, d'une façon ou d'une autre revient à modifier le spectre de Fourier de l'enregistrement. Il faut toutefois distinguer deux formes fondamentales de modifications :

- soit un simple filtrage du spectre qui permet en atténuant ou en supprimant sélectivement certaines fréquences, de mettre en évidence telle ou telle particularité. Il est également possible ainsi d'atténuer le bruit. Il faut remarquer qu'à cet égard, le filtrage numérique est le meilleur possible, supérieur à tout filtrage électronique ou lissage numérique, puisqu'il permet de supprimer rigoureusement toute fréquence située hors de la bande passante utile de l'appareil, sans atténuer aucune des fréquences porteuses de signal (voir § 3);

- soit la restitution d'une partie des fréquences manquant dans l'enregistrement. C'est le problème de la déconvolution, beaucoup plus difficile dans la mesure où il faut réinventer -de la manière la plus vraisemblable- les fréquences manquantes dans le spectre de Fourier de l'enregistrement.

Théoriquement, comme les spectres de Fourier de deux courbes différentes de même support n'ont aucune partie identique [1], on peut penser qu'il est possible, à partir d'un fragment de spectre de Fourier, d'en retrouver l'ensemble. Mais ce n'est vrai qu'en l'absence de bruit, sinon les incertitudes deviennent rapidement très grandes.

Pour qu'une méthode de ce type soit applicable à un cas concret, c'est-à-dire à un enregistrement présentant un bruit non négligeable, il faut apporter un supplément d'information (voir § 4).

II,3, Lissage numérique des spectres

Lors de l'enregistrement des spectres d'absorption la constante de temps de l'appareil est réglée environ au dixième du temps nécessaire pour balayer la largeur à mi-hauteur de la réponse impulsionnelle. Ainsi on élimine la plus grande partie du bruit haute fréquence, sans atténuer de façon sensible les fréquences porteuses du signal.

Cependant, comme la réponse d'un filtre électronique n'est jamais un créneau, il reste dans l'enregistrement un bruit dont le spectre s'étend beaucoup plus loin que celui du signal (fig. III.5). Lorsque le signal est très faible, il est intéressant d'éliminer les hautes fréquences de l'enregistrement c'est-à-dire de lisser la courbe.

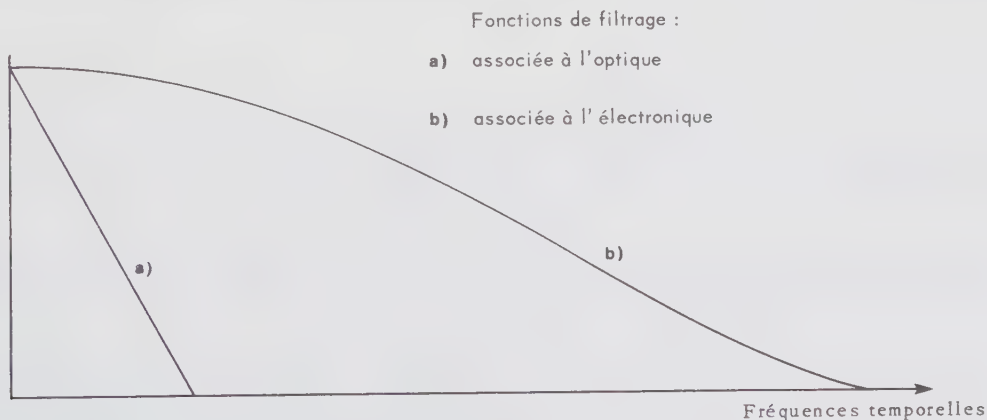


Fig. III,5 - Filtrage électronique

Il existe un certain nombre de méthodes classiques de lissage ; citons en particulier la méthode polynomiale de SAVITZKY et GOLAY utilisée par HUNT, JANSSON et PLYLER dans leur procédé de déconvolution de spectres d'absorption [25, 26].

La plupart des méthodes présente toutefois l'inconvénient de laisser dans l'ombre leur action sur le spectre de Fourier ; les hautes fréquences sont certes atténuées, mais il n'est pas prouvé qu'elles soient éliminées, et surtout, il n'est pas exclu que certaines fréquences utiles soient modifiées d'une façon qu'il est bien difficile de déterminer.

Il est préférable d'agir sur le spectre de Fourier en le limitant par un créneau de largeur convenable afin d'éliminer toutes les composantes non porteuses de signal (fig. III.6). Seul un traitement numérique permet semblable opération [11].

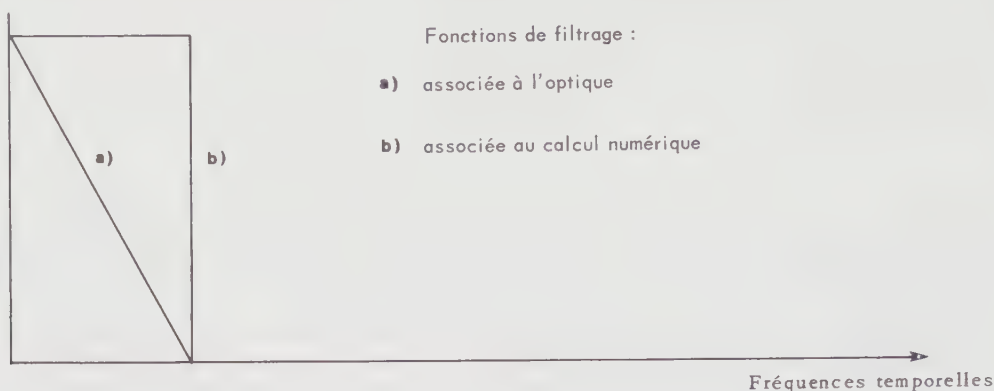


Fig. III,6 - Filtrage numérique

La restitution dans l'espace de Fourier inverse est le meilleur résultat théoriquement possible par une méthode de lissage.

Il faut remarquer de ce point de vue que dans le cas d'un processus d'enregistrement échantillonné, une rotation du réseau pas à pas associée à une détection du signal intégré sur chaque temps d'arrêt du réseau serait bien préférable.

II,4. Le problème de la déconvolution

a) Déconvolution et filtrage

L'information relative à la position de raies spectrales très proches les unes des autres ne peut être extraite de façon objective que par un traitement mathématique convenable de l'enregistrement. Comme il a été dit plus haut, ce traitement peut être soit un filtrage du spectre de Fourier de l'enregistrement, soit une restitution des fréquences non transmises par l'appareil.

C'est ce dernier cas qui est réellement une déconvolution, le premier n'étant qu'une "désapodisation" pour reprendre le mot proposé par J. CONNES, c'est-à-dire un filtrage du spectre de Fourier de l'enregistrement.

La plupart des méthodes existantes [20] se rattachent en fait au premier type, et ne sont donc pas de véritables déconvolutions.

Parmi les méthodes susceptibles de s'appliquer au spectromètre infrarouge à haute résolution, il faut en particulier signaler l'ancienne méthode itérative de Van CITTERT [6], peu efficace mais qui est à la base de méthodes modernes beaucoup plus puissantes, telles que les méthodes d'"overrelaxation" mises au point par JANSSON [25].

Toutefois ces méthodes itératives ont souvent quelque peine à converger, particulièrement en présence du bruit. Des lissages répétés de l'enregistrement sont donc nécessaires. D'autre part, elles conduisent fréquemment, de l'avis même de leurs utilisateurs, à des solutions fortement oscillantes.

HUNT, JANSSON et PLYLER ont néanmoins pu appliquer avec succès cette méthode [26] en introduisant dans leur calcul des coefficients de pondération. Il faut alors remarquer qu'en agissant ainsi, les opérations mathématiques ne sont plus linéaires, et le spectre de Fourier de leur résultat est probablement plus riche en fréquence que le spectre initial. Aussi il convient de rattacher cette méthode au deuxième type (la déconvolution).

b) Méthode de déconvolution de Y. BIRAUD [2]

Principe de la méthode : Soit $O(x)$ un objet (un spectre d'absorption) enregistré au moyen d'un appareil se comportant comme un filtre linéaire de réponse impulsionnelle $A(x)$.

Dans ces conditions, l'image $I(x)$ est de la forme :

$$I(x) = O(x) * A(x) = \int O(x') A(x-x') dx'$$

Si $i(u)$, $o(u)$ et $a(u)$ sont les transformées de Fourier respectives de $I(x)$, $O(x)$ et $A(x)$, alors :

$$i(u) = o(u) \cdot a(u) \quad (\text{voir fig. III.7})$$

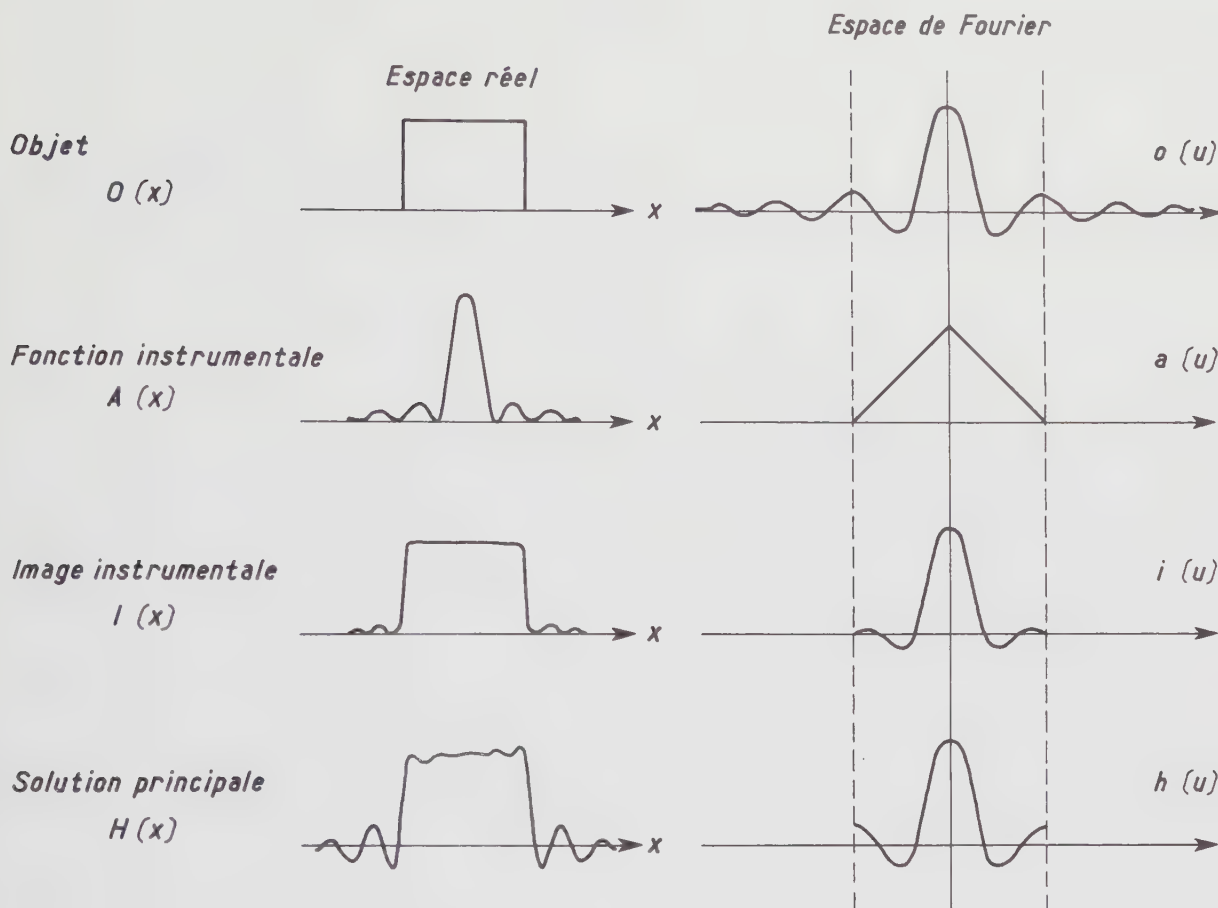


Fig. III,7 -

Pour des valeurs de u pour lesquelles $a(u)$ n'est pas nul, on a :

$$o(u) = \left(\frac{i(u)}{a(u)} \right) \quad \text{dans l'intervalle } [-u, +u]$$

Soit $h(u)$ la fonction telle que :

$$h(u) = \left(\frac{i(u)}{a(u)} \right) = o(u) \quad \text{dans l'intervalle } [-u, +u]$$

$$h(u) = 0 \quad \text{en dehors de cet intervalle.}$$

$H(x)$, transformée de Fourier inverse de $h(u)$ est dite "solution principale" de BRACEWELL [5]. Au passage il faut remarquer que $H(x)$ est une image de $O(x)$ totalement vierge de bruit haute fréquence, la fonction d'appareil étant de la forme $\sin Kx / Kx$, une telle fonction correspond donc parfaitement à celle cherchée au paragraphe 3.

La déconvolution consiste, à retrouver, au moins en partie, les fréquences non transmises par l'appareil. Théoriquement, la connaissance de $h(u)$ est suffisante pour cela. Pratiquement, la présence de bruit rend ce problème quasiment insoluble sans apport supplémentaire d'information sur l'objet.

Il faut donc faire une hypothèse sur la nature de l'objet. BIRAUD le suppose de signe constant (positif par exemple). Cette hypothèse est parfaitement valable dans le cas de la spectrométrie.

L'objet $O(x)$ peut alors être écrit comme étant le carré d'une certaine fonction $E(x)$:

$$O(x) = [E(x)]^2$$

soit, si $l(u)$ est la transformée de Fourier de $E(x)$:

$$O(u) = e(u) * e(u)$$

Par conséquent, il faut chercher une fonction $y(u)$ qui se superpose aussi exactement que possible avec $h(u)$ dans la bande passante de l'appareil, et qui soit en même temps la fonction d'autoconvolution d'un certain facteur $f(u)$. Cela n'est en général possible que si le support de $y(u)$ est plus large que celui de $h(u)$.

La fonction restituée $G(x)$ sera donc une bonne approximation de $O(x)$, puisque son spectre coïncidera par principe avec celui de l'objet dans la bande passante de l'appareil, et que, comme l'objet elle sera de signe constant. Le gain de résolution par rapport à $I(x)$ est le rapport des fréquences de coupure de $G(x)$ et de $I(x)$.

Réalisation du programme de calcul

Calcul de la fonction $h(u)$

Une première difficulté se présente lors de la détermination de la fonction $h(u)$, lorsque $a(u)$ devient très faible. BIRAUD fait appel à un théorème démontré par BOAS et KAC [3] qui donne un critère de vraisemblance pour la fonction $h(u)$, et indique au-delà de quelle fréquence le calcul devient inutile.

La fonction $I(x)$ enregistrée ne doit présenter aucune discontinuité : en particulier, elle ne doit pas présenter de fond continu, ni être coupée de façon arbitraire, sans quoi la fonction $H(x)$ est très déformée.

En fait, jusqu'à ce stade, la réalisation du programme ne nécessite aucune approximation ; le temps d'unité centrale d'ordinateur pourra être considérablement réduit par l'emploi d'un programme de transformée de Fourier rapide.

Les figures III.8 et III.9 montrent l'organigramme et un exemple de résultats.

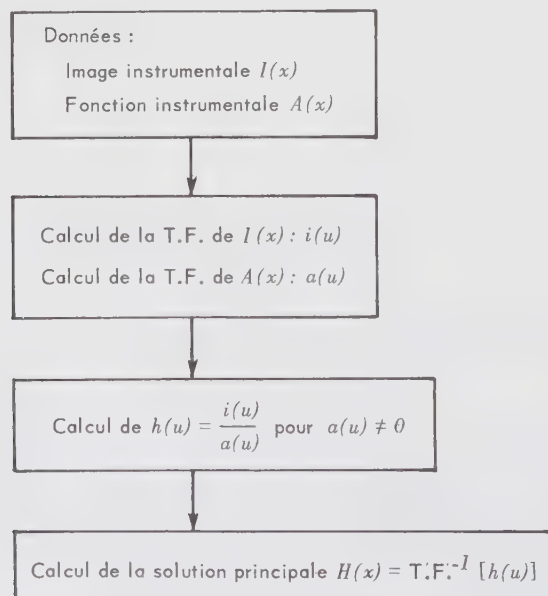


Fig. III,8 - Organigramme du calcul de la solution principale de Bracewell

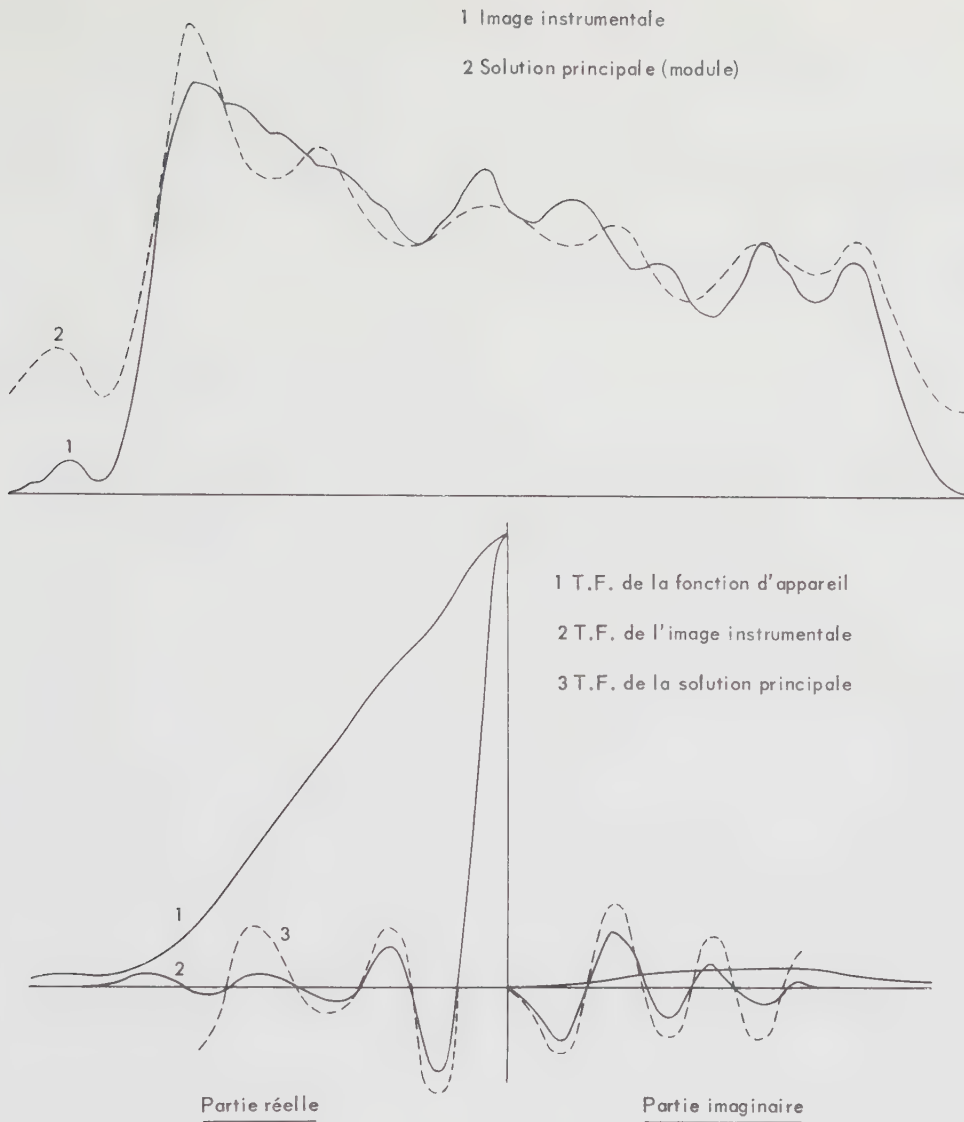


Fig. III,9 - Détermination de la solution principale d'une image instrumentale

Calcul de la fonction $G(x)$, transformée de Fourier inverse d'une fonction $G(u)$

La fonction $G(u)$ est le carré de convolution d'une fonction $f(u)$ que l'on modifie point par point de façon à faire coïncider $g(u)$ avec $h(u)$ dans la bande passante du spectromètre.

Le critère de ressemblance entre $g(u)$ et $h(u)$ est celui de l'écart quadratique moyen qui doit être minimisé. En outre, l'énergie doit se conserver, c'est-à-dire que l'on doit avoir :

$$g(0) = h(0)$$

A l'ordre i :

$$g_i(u) = f_i(u) * f_i(u)$$

A l'ordre $i + 1$

$$f_{i+1} = f_i + \bar{w}$$

et

$$g_{i+1} = f_{i+1} * f_{i+1} = f_i * f_i + 2\bar{w} * f_i + \bar{w} * \bar{w}$$

avec : $\bar{w} = w \delta(u) + v_1 [\delta(u + l_i) + \delta(u - l_i)] - j v_2 [\delta(u + l_i) - \delta(u - l_i)]$

w, v_1 et v_2 étant les 3 paramètres de la perturbation.

Si on utilise l'équation (2) pour écrire l'équation (1), on obtient une équation du deuxième degré en v_1 , v_2 , w , mais seulement du premier degré si on néglige le terme $\bar{w} * \bar{w}$, ce qui est d'autant plus légitime que $\bar{w}$ est faible, c'est-à-dire que i est grand.

Alors le calcul de v_1 et v_2 revient à résoudre des équations du premier degré, sauf aux points $u = 0$, $u = \pm l_1$ et $u = \pm 2 l_1$ par lesquels les équations sont du troisième degré. La fonction $g(u)$ comportant beaucoup plus de 5 points, il est légitime de penser que les valeurs de v_1 et v_2 obtenues par le calcul du premier degré sont acceptables.

Une fois les valeurs de v_1 et v_2 obtenues, l'équation (1), du deuxième degré en w , fournit deux valeurs w' et w'' ; la meilleure est retenue.

Alors l'ordinateur calcule, à partir des valeurs w , v_1 et v_2 , $f_{i+1}(u)$ et $g_{i+1}(u)$.

Lorsque l'écart quadratique moyen M entre $h(u)$ et $g(u)$ est inférieur au bruit, il est inutile de poursuivre plus loin l'opération. Si le rapport signal/bruit de l'enregistrement $I(x)$ n'est pas trop faible, la fonction $g(u)$ aura un support plus large que $h(u)$, c'est-à-dire que la résolution de $G(x)$ sera meilleure que celle de $I(x)$.

Les figures III.10 et III.11 montrent successivement l'organigramme et un exemple de résultats.

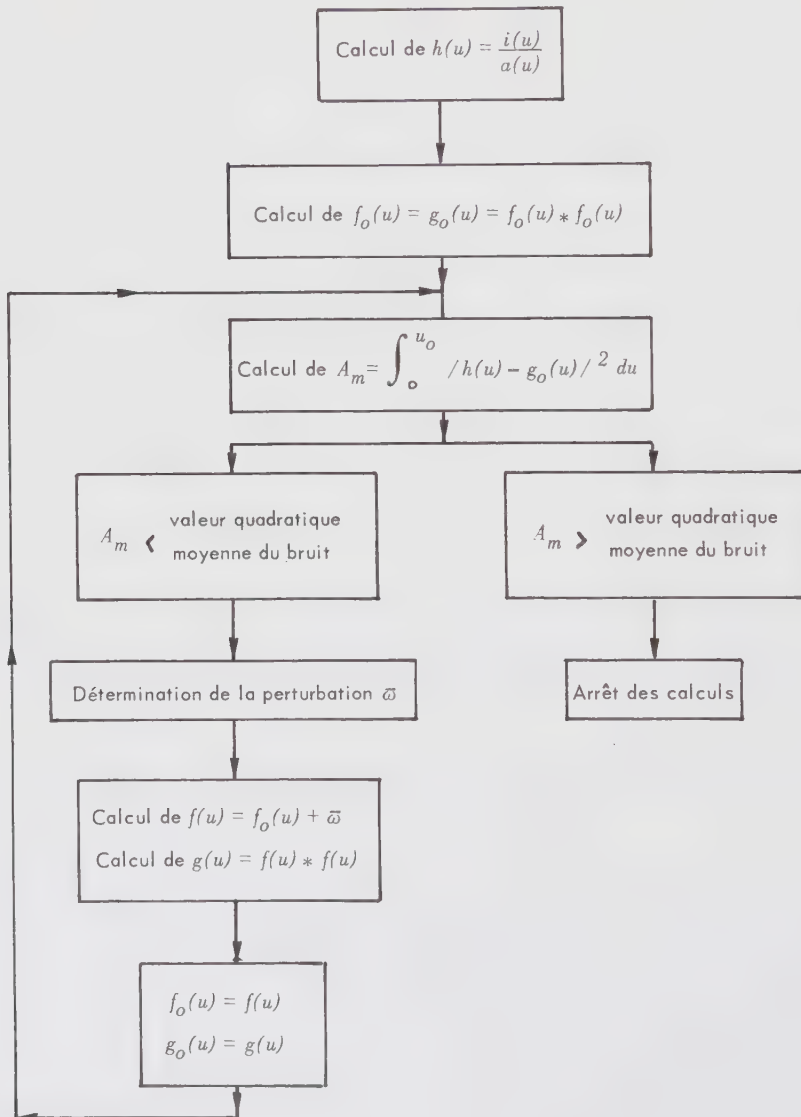


Fig. III.10 - Organigramme du calcul de déconvolution

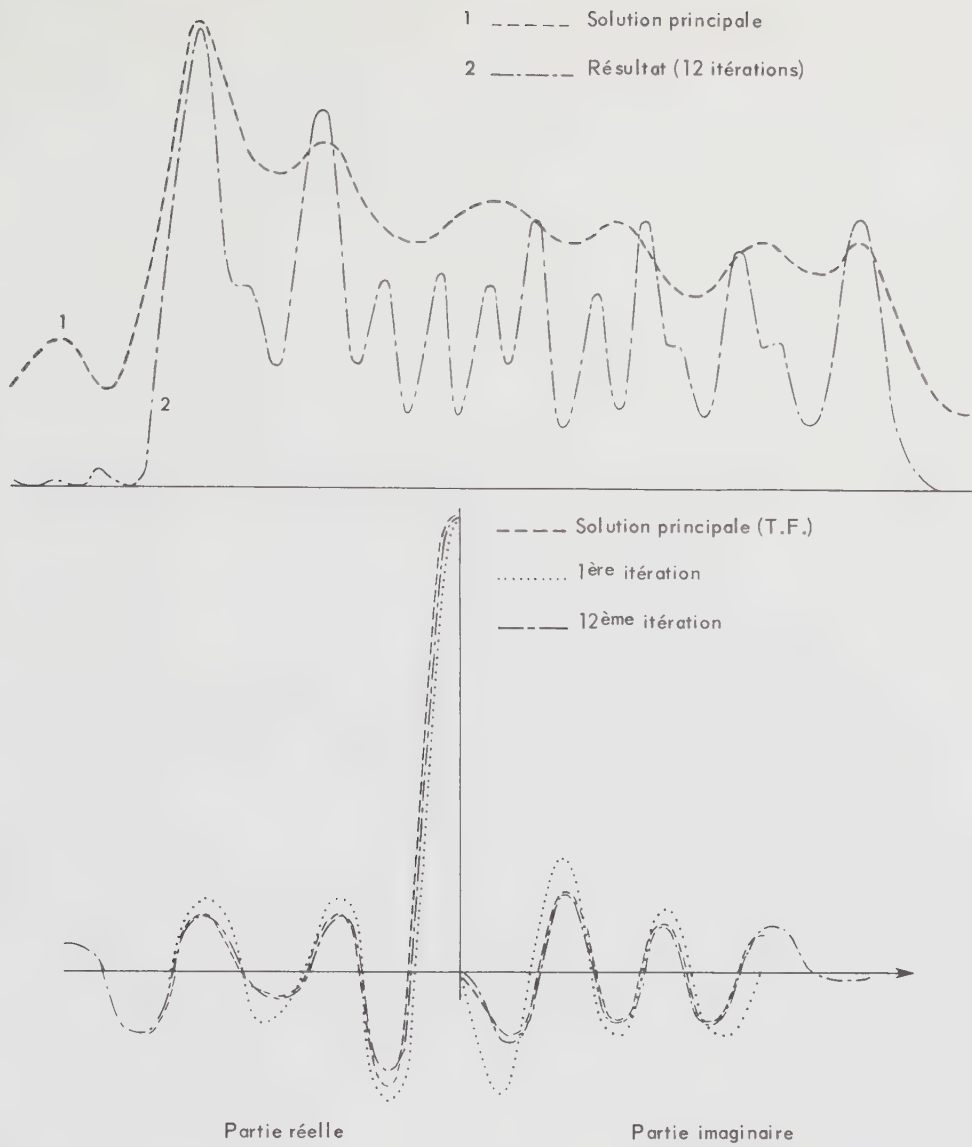


Fig. III,11 - Application du programme de déconvolution à une image instrumentale (la courbe du bas ne montre que la partie centrale de la T.F. du résultat)

Conclusion

Les difficultés auxquelles se heurte l'utilisateur du spectromètre à grilles ne sont pas, pour la plupart, spécifiques de l'instrument. Ce sont les problèmes généraux de la spectrométrie à haute résolution : sensibilité des détecteurs, métrologie, traitement de l'information.

Compte tenu du bruit de photons, il semble qu'un facteur d'au moins 10 puisse être gagné sur la sensibilité des détecteurs pour atteindre le bruit de photons. D'autre part, une rotation pas à pas du réseau, liée à une intégration de la détection sur le pas d'échantillonnage, devrait permettre d'augmenter considérablement le rapport signal/bruit.

En ce qui concerne les questions de métrologie, le système d'étalonnage en nombre d'ondes semble bien adapté à l'appareil. La difficulté consiste surtout à trouver suffisamment de raies spectrales connues avec la précision nécessaire.

Les problèmes posés par l'étalonnage du facteur de transmission n'ont pas encore été vraiment abordés pour le spectromètre à grilles monofaisceau. Leur résolution est probablement en partie liée à la manière dont l'appareil transmet le continu.

La mise au point d'un traitement rationnel des informations fournies par le spectromètre demande encore beaucoup de travail. Les résultats obtenus par BIRAUD [2] semblent en tout cas montrer qu'il y a autant de progrès à attendre d'un traitement mathématique que d'une multiplication des passages sur le réseau, surtout dans l'infrarouge lointain, où l'efficacité du "blaze" des réseaux est souvent très mauvaise.

RÉFÉRENCES

- [1] ARSAC J. - "Transformation de Fourier et Théorie des Distributions"
Dunod - Paris (1961).
- [2] BIRAUD Y. - "Solution nouvelle au problème de déconvolution en présence de
bruit".
2ème Colloque sur le Traitement du Signal et ses Applications,
Nice (1969).
- [3] BOAS R.P. Jr. & KAC M. - Duke Math. J. 12, 189 (1945)
- [4] BORN M. & OPPENHEIMER J.R. - Am. Physik, 84, 457 (1927)
- [5] BRACEWELL R.N. & ROBERTS J.A. - Austr. J. of Phys. 7, 615 (1954).
- [6] BÜRGER H.C. & van CITTERT P.H. - Z. Physik, 72, 722 (1932) - 80, 428 (1933)
- [7] CADOT J. - N. Rev. d'Opt. Appl. 1,2, 79 (1970)
- [8] CHANEY L.W. & DRAYSON S.R. - Communication privée
- [9] CHILDS W.H.J. & JAHN H.A. - Proc. Roy. Soc. A, 168, 469 (1938) - 169, 451 (1939)
- [10] COLE W.L. - "A Michelson Interferometer for Detecting grating table rotation"
NASA - C.R. 101450 (1969)
- [11] CONNES J. & NOZAL V. - J. Phys. Rad. 22, 359 (1961)
- [12] CONNES P. - J. Phys. 19, 230 (1958)
- [13] DARLING B.T. & DENNISON D.M. - Phys. Rev. 57, 128 (1940)
- [14] GAUFFRE G. - Optica Acta 17, 205 (1970)
- [15] GIRARD A. - Optica Acta 7, 81 (1960)
- [16] GIRARD A. - Appl. Optics 2, 79 (1963)
- [17] GIRARD A. - Jap. J. of Appl. Phys., sup. I, 379 (1965)
- [18] GIRARD A. - J. de Phys. - Colloque C₂, sup. 28, 172 (1967)
- [19] GIRARD A. - "Etude d'un spectromètre à modulation sélective". Publication O.N.E.R.A.
n° 117 (1967).
- [20] GIRARD A. - "L'inversion du produit de convolution en Physique" - Note Technique
O.N.E.R.A. n° 121 (1967).
- [21] GOLAY J.M. - J.O.S.A. 41, 468 (1951)
- [22] GORDON H.R. & McCUBBIN T.C. Jr. - J. of Mol. Spectr. 18, 73 (1965)
- [23] HENRY L. & VALENTIN A. - Communication privée
- [24] HERZBERG G. - "Molecular Spectra and Molecular Structure" - II Infrared and
Raman Spectra of Polyatomic Molecules.
D. van Nostrand Cy. Inc. (1945)

- [25] JANSSON P.A. - J.O.S.A. 60, 184 (1970)
- [26] JANSSON P.A., HUNT R.H. & PLYLER E.K. - J.O.S.A. 60, 596 (1970)
- [27] KYLE T.G. - "Line Parameters of the Infrared Methane bands" - USAF - AFCL 68-0521 (1968)
- [28] MARTIN P.E. & BARKER E.F. - Phys. Rev. 41, 291 (1932)
- [29] MIGEOTTE M., NEVEN L. & SWENSSON J. - "The Solar spectrum from 2.8 to 23.7 microns" II - Mem. Soc. Roy. Sc. de Liège, vol. Spéc. n° 2 (1957)
- [30] MORET-BAILLY J. - Thèse Ed. Rev. d'Opt., A 3762 n° 4613 (1961)
- [31] MORET-BAILLY J. - J. of Mol. Spectr. 15, 344 (1965)
- [32] MORET-BAILLY J., GAUTHIER L. & MONTAGUELLE J. - J. of Mol. Spectr. 15, 355 (1965)
- [33] MORET-BAILLY J. & CADOT J. - C.R. Acad. Sc. 263B, 681 (1966)
- [34] MORET-BAILLY J. & BREGIER R. - C.R. Acad. Sc. 268B, 37 (1969)
- [35] NARAHARI-RAO K., HUNPHREYS C.J. & RANK D.H. - "Wavelength standards in the Infrared" - Academic Press New-York - London (1966)
- [36] NIELSEN A.H. & NIELSEN H.H. - Phys. Rev. 48, 864 (1935)
- [37] TINSLEY B.A. - Appl. Opt. 8, 1831 (1969)
- [38] VERMANDE P. - J. Phys. 29, 1041 (1968)
- [39] VERMANDE P. - Thèse C.N.R.S. AO, 4568 (1970)
- [40] Notice Technico commerciale sur le Spectromètre à grilles, licence O.N.E.R.A. Jobin & Yvon - Sté Gén. Optique.



